ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



42. BAND HEFT 1 JANUAR 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

O. Schmidt, Die Charakterisierung der einfachen und Krebs erzeugenden aromatischen Kohlenwasserstoffe. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 12. 38.)

S. Flügge und *E. Zimens*, Die Bestimmung von Korngrößen und von Diffusionskonstanten aus dem Emaniervermögen. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 12. 38.)

W. Jost, Bemerkungen zum Mechanismus der Detonationsvorgänge. (Eingegangen am 5. 12. 38.)

W. Franke und *H.-J. Schumacher*, Die photochemische durch Brom und durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Trichlorbrommethan. (Eingegangen am 24. 12. 38.)

H.-J. Schumacher, Über die Lichtreaktion zwischen Chlor und Trichlorbrommethan. (Eingegangen am 24. 12. 38.)

K. L. Müller und *H.-J. Schumacher*, Die photochemische Bromierung von Transdichloräthylen und der photochemische durch Brom sensibilisierte Zerfall von Dichlordibromäthan. (Eingegangen am 24. 12. 38.)

M. Straumanis, *A. Jevins* und *K. Karlsons*, Hängt die Gitterkonstante von der Wellenlänge ab? Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten des LiF, NaF, As_2O_3, $TlCl$ und $TlBr$. (Eingegangen am 2. 1. 39.)

A. Frank und *K. Clusius*, Präzisionsmessungen der Verdampfungswärme der Gase O_2, H_2S, PH_3 A, COS, CH_4 und CH_3D. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 1. 39.)

P. Günther und *L. Holzapfel*, Die Zersetzung von Wasserdampf durch Röntgenstrahlen. (Eingegangen am 4. 1. 39.)

Leslie G. Cook, Untersuchungen über Chrom- und Eisenhydroxyde und ihre Bedeutung für die Emaniermethode. (Mit 14 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 1. 39.)

Franz Halla und *E. Montignie*, Notiz über das System $Mn-Bi$. (Eingegangen am 10. 1. 39).

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Beziehungen zwischen Viscosität und elastischen Eigenschaften amorpher Stoffe.

Von

Werner Kuhn.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 11. 38.)

Ein zuerst von MAXWELL angegebener Zusammenhang zwischen dem Torsionsmodul G, der Relaxationszeit λ und der Viscosität η einer Substanz wird verallgemeinert auf den Fall, daß in einer gegebenen Substanz mehrere Zusammenhaltsmechanismen mit voneinander verschiedenen Relaxationszeiten vorliegen.

Die Gesamtviscosität der Substanz ist hiernach gleich einer Summe von Teilviscositäten. Die Teilviscosität η_i, die vom Bindungsmechanismus mit Index i herrührt, ist gleich $\eta_i = G_{0i} \cdot \lambda_i$. Hierbei ist λ_i die Relaxationszeit des betreffenden Bindungsmechanismus und G_{0i} der Torsionsmodul, den wir an der Substanz beobachten würden, wenn außer dem betrachteten kein weiterer Zusammenhaltsmechanismus in der Substanz vorhanden wäre.

Der Torsionsmodul, den wir an einer Substanz beobachten, wenn wir eine Scherung unendlich rasch hervorbringen und die in dem Körper vorhandenen Spannungen im Zeitpunkte t nach Erzeugung der Scherung feststellen, ist von t abhängig, nämlich gleich $G = G_{01} e^{-t/\lambda_1} + G_{02} e^{-t/\lambda_2} + G_{03} e^{-t/\lambda_3} + \ldots$ Eine ähnliche Beziehung gilt auch für den Elastizitätsmodul, falls derselbe im Zeitpunkte t nach einer unendlich rasch herbeigeführten Dehnung bestimmt wird.

Die Erfahrung zeigt, daß die Summe $G_{01} + G_{02} + G_{03} + \ldots$ praktisch genommen bei allen Substanzen innerhalb zweier Größenordnungen denselben Wert besitzt. Die großen Unterschiede im viscosen und elastischen Verhalten verschiedener Stoffe rühren von den Unterschieden in der Verteilung der λ-Werte her.

Grundsätzlich sind bei allen, auch bei den einfachsten Substanzen, verschiedene Bindungsmechanismen mit verschiedenen λ-Werten anzunehmen. Für den Fall des Propylalkohols kann dies genau nachgewiesen werden. Liegen die sämtlichen λ-Werte innerhalb einer bis zweier Größenordnungen beisammen, so finden wir das für Glycerin oder Glas typische Verhalten.

Bei hochmolekularen Stoffen liegen die λ-Werte oft um zehn und mehr Größenordnungen auseinander. Dies erklärt ihr besonderes Verhalten. Hochelastizität (leichte Dehnbarkeit) haben wir dann, wenn ganz wenige unter den in der Substanz vorkommenden Relaxationszeiten sehr lang, die übrigen dagegen außerordentlich kurz sind. Die Substanz verhält sich dann hinsichtlich der mit kurzen Relaxationszeiten ausgestatteten Bindungsmechanismen wie eine Flüssigkeit, hinsichtlich der mit großen Relaxationszeiten ausgestatteten Bindungsmechanismen wie ein elastisch fester Körper. Die ideale Kautschukelastizität ist nur ein Spezialfall der Hochelastizität.

Ist keine der vorkommenden Relaxationszeiten unendlich groß, so haben wir neben den elastischen Vorgängen auch Fließerscheinungen. Der Viscositätsbeitrag der mit kleinen Relaxationszeiten behafteten Bindungsmechanismen ist in solchem Falle nicht immer, aber gelegentlich (insbesondere bei kautschukähnlichen Substanzen) gegenüber dem Viscositätsbeitrag der mit großen Relaxationszeiten behafteten Bindungsmechanismen zu vernachlässigen. Ein Beispiel hierfür ist das Polystyrolglas.

Die Erscheinungen, welche bei der elastischen Rückfederung vieler plastischer Massen beobachtet werden, können dadurch gedeutet werden, daß neben Zusammenhaltsmechanismen mit extrem kurzen Relaxationszeiten mehrere Zusammenhaltsmechanismen mit verhältnismäßig großen, dabei aber doch stark verschiedenen Relaxationszeiten vorkommen.

1. Auftreten elastischer Spannungen in fließenden Substanzen.

Wenn wir in einer flüssigen oder halbflüssigen Susbtanz ein Strömungsgefälle aufrecht erhalten, so treten in der strömenden Substanz bekanntlich mechanische Spannungen auf. Es handelt sich, genauer gesagt, um Zug- und Druckspannungen, welche unter 45° zur Strömungsrichtung orientiert sind. Bei Substanzen wie hochviscosen Gläsern können diese Spannungen schon bei kleiner Fließgeschwindigkeit ganz beträchtlich werden, und wir können diese Spannungen unter anderem leicht an der optischen Doppelbrechung erkennen.

Daß wir die beim Fließen auftretende optische Doppelbrechung nur an schwer flüssigen Gläsern bequem beobachten können, hängt damit zusammen, daß wir nur bei sehr viscosen Medien genügend starke Kräfte zur Anwendung bringen können, ohne daß die entstehenden Fließgeschwindigkeiten ins Uferlose anwachsen.

Wenn wir z. B. bei Wasser von 20° C auf 1 cm^2 einer Fläche, die sich in 1 cm Abstand von einer ruhenden Schicht befindet, eine Kraft von 1 g Gewicht (gleich 981 Dyn) in der Fließrichtung ausüben, so bewegt sich die genannte Fläche bereits mit einer Geschwindigkeit von rund 10^5 cm/sec = 1000 m/sec. Auf Grund der Leichtflüssigkeit des Wassers können wir also tatsächlich im fließenden Wasser praktisch nur ganz kleine mechanische Kräfte anwenden, während wir an einem Stück Glas je nach der gewählten Temperatur große mechanische Kräfte anwenden und die Spannungen entsprechend gut beobachten können.

Wir werden uns noch davon überzeugen, daß die Verhältnisse, abgesehen von der Größe der praktisch anwendbaren Kräfte, beim Beispiel des Wassers und dem des hochviscosen Glases nicht sehr verschieden sind. Die diesbezüglichen Einzelheiten wollen wir jedoch erst etwas später besprechen.

Wir halten uns also zunächst an das Beispiel des hochviscosen Glases, denn hier sind die Verhältnisse besonders anschaulich. Wir wollen uns davon überzeugen, daß zwischen den vorhin

erwähnten, bei der Deformation auftretenden elastischen Spannungen und der Viscosität des Glases ein sehr enger Zusammenhang besteht.

Ich bemerke dabei, daß der Anfang der nachfolgenden Betrachtung an sich nicht neu ist. Für den einfachsten Fall ist nämlich eine solche Betrachtung schon von MAXWELL[1]) im Jahre 1867 entwickelt worden. Die Ergebnisse sind seither von verschiedenen Autoren zur Diskussion der Viscosität von Flüssigkeiten herbeigezogen worden. Wenn ich die Betrachtungsweise trotzdem von ihren Anfängen an ausführlich auseinandersetze, so geschieht es aus verschiedenen Gründen. Erstens ist festzustellen, daß auch in neuerer Zeit Zweifel darüber geäußert worden sind, ob die Betrachtung überhaupt auf leicht flüssige Substanzen angewendet werden darf; eine Zerstreuung solcher Bedenken wird nur bei sorgfältiger Diskussion möglich sein. Zweitens fehlt die Betrachtung in vielen sonst guten Zusammenfassungen über den Gegenstand; drittens aber werden wir an alle ihre Einzelheiten anknüpfen müssen, um die in den späteren Abschnitten dieser Arbeit entwickelten Betrachtungen zu begründen.

2. Die elastischen Spannungen bei rascher (ruckweiser) Deformation; anschließendes Abklingen der Spannungen.

Um das Grundsätzliche hervortreten zu lassen, wollen wir zunächst noch nicht das kontinuierliche Fließen betrachten, sondern die Erscheinungen, welche wir bei einer raschen kleinen Deformation eines Glasstückes und anschließend daran beobachten können. Wir betrachten insbesondere einen Würfel von einer Kantenlänge δ (Fig. 1). Das Volumen des Würfels ist dann gleich δ^3 cm³ und in 1 cm³ der Substanz sind

$$N = \frac{1}{\delta^3} \tag{1}$$

derartiger Würfel enthalten.

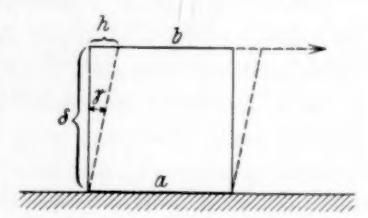


Fig. 1.

Um die spätere Diskussion zu vereinfachen und vorzubereiten, bemerken wir schon jetzt, daß wir über die Größe von δ keine Voraussetzungen zu machen brauchen, daß wir also δ, wenn nicht beliebig klein, so doch von der Größenordnung von beispielsweise zehn Moleküldurchmessern machen können.

Wir wollen uns nun vorstellen, daß wir die Grundfläche a des Würfels festhalten und die gegenüberliegende obere Fläche b rasch um einen kleinen Betrag h in der x-Richtung (Fließrichtung) bewegen,

[1]) J. C. MAXWELL, Philos. Mag. (IV) **35** (1867) 134. Philos. Trans. Roy. Soc. London **157** (1867) 49.

dann aber die beiden Flächen in Ruhe halten. Wenn die Verschiebung um den Betrag h genügend rasch erfolgt, so wird von einem Ausgleich der durch die Verschiebung bewirkten Spannungen keine Rede sein. Das Glasstück wird sich während der rasch erfolgenden Verformung wie ein elastischer fester Körper verhalten. Es werden also in dem Körper, welcher durch die Verschiebung auf Scherung beansprucht wird, die entsprechenden Zug- und Druckspannungen auftreten. Bei einem Glaskörper können wir sie ja auch tatsächlich beobachten.

Als Maß der in dem Körper hervorgebrachten Verformung benutzen wir die Größe

$$\gamma = \frac{h}{\delta}. \tag{2}$$

Das ist die sogenannte Schiebung oder Gleitung. Die der Gleitung γ entsprechende, in dem Körper erzeugte Gleitspannung bezeichnen wir mit S_0. Sie ist gemäß den Ansätzen der Elastizitätslehre gleich

$$S_0 = \gamma \cdot G_0, \tag{3}$$

wo G_0 der sogenannte Torsionsmodul ist. (G_0 wird oft auch als Gleitmodul oder als Gleitmaß bezeichnet.) G_0 wäre beispielsweise die Kraft, welche pro Quadratzentimeter der oberen Begrenzungsfläche b unseres Würfels wirken müßte, damit an dem Würfel die Gleitung $\gamma = 1$ hervorgerufen wird.

Die Deformation, welche wir an unserem Würfel durch Erzeugung der Gleitung γ hervorbringen, besteht, wie eingangs vorweggenommen wurde und wie man sich leicht an Hand der Fig. 1 überzeugen kann, in einer Dehnung einerseits, einer Kompression andererseits. (Es wird ja beim Übergang vom Würfel zum Rhombus [in Fig. 1 gestrichelt gezeichnet] die eine der ursprünglichen Würfeldiagonalen verlängert, die andere verkürzt.) Dieser Zurückführung der Gleitung auf Dehnung und Kompression entspricht es, daß der Torsionsmodul G_0 auf den Elastizitätsmodul E_0 zurückgeführt werden kann. Für isotrope Körper gilt allgemein die Beziehung

$$G = \frac{1}{2} \frac{1}{1+\mu} E_0, \tag{4}$$

in welcher μ die Poissonsche Zahl ist.

Erfahrungsgemäß liegt μ bei allen Stoffen zwischen den Werten 0·2 und 0·5 und hat bei recht vielen Stoffen einen mittleren Zahlenwert von ungefähr 0·3. Mit $\mu = 0{\cdot}3$ wird dann:

$$G_0 = 0{\cdot}385\ E_0. \tag{4a}$$

(Mit $\mu = 0{\cdot}2$ würde der Zahlenfaktor anstatt 0·385 gleich 0·417 und mit $\mu = 0{\cdot}5$ gleich 0·33.)

Wir werden die Beziehungen (4) und (4a) im folgenden dazu benutzen, um in den später erhaltenen Beziehungen den Torsionsmodul G_0 durch den Elastizitätsmodul E_0 zu ersetzen. Bei den Zahlenrechnungen werden wir gelegentlich den Faktor 0·385 beibehalten; doch weisen wir darauf hin, daß es günstig ist, da, wo μ bekannt ist, die Beziehung (4a) durch die Beziehung (4) zu ersetzen.

Da die obere Fläche des in Fig. 1 betrachteten Würfels nicht gleich 1 cm², sondern gleich δ^2 ist, so sehen wir, daß die Kraft, welche wir nach Eintreten der Verschiebung h aufwenden müssen, um die Gleitung γ aufrecht zu erhalten, anstatt $\gamma \cdot G_0$ [Gleichung (3)] gleich ist

$$\mathfrak{K} = \delta^2 \cdot S_0 = \gamma \cdot G_0 \cdot \delta^2 = G_0 \delta \cdot h. \tag{5}$$

Es ergibt sich daraus weiter, daß wir, um die Verschiebung von h auf $h + dh$ zu vergrößern, die Arbeit

$$\mathfrak{K} \cdot dh = G_0 \cdot \delta \cdot h \cdot dh \tag{6}$$

leisten müssen und daß die mechanische Arbeit, welche wir leisten, um die Verschiebung vom Betrage 0 auf den Betrag h zu bringen, gleich ist

$$\int_0^h \mathfrak{K} dh = \int_0^h G_0 \cdot \delta \cdot h \cdot dh = \frac{1}{2} G_0 \cdot \delta \cdot h^2 = \frac{1}{2} G_0 \delta^3 \frac{h^2}{\delta^2} = \frac{1}{2} G_0 \cdot \gamma^2 \cdot \delta^3. \tag{7}$$

Aus der Beziehung (7) entnehmen wir, daß die mechanische Arbeit, welche wir leisten müssen, um an dem Würfel von der Kantenlänge δ (und dem Volumen δ^3) die Gleitung γ hervorzubringen, gleich dem Volumen $\cdot \, {}^1/_2 \, G_0 \cdot \gamma^2$ ist, oder auch: die Arbeit, welche pro Kubikzentimeter der Substanz geleistet werden muß, um die Gleitung γ hervorzubringen, ist gleich

$$A = \frac{1}{2} G_0 \gamma^2. \tag{7a}$$

Die Beziehung (3) und die anschließend daran gewonnenen weiteren Folgerungen sind, wie wir bemerkten, dann genau richtig, wenn die Gleitung γ so schnell hervorgebracht wird, daß während der zur Erzeugung von γ verwendeten Zeit kein merkliches Nachlassen der Spannung S_0 erfolgt.

Abklingen der Spannungen. Wir wollen diese Voraussetzung zunächst beibehalten. Wir bemerken jedoch, daß die anfänglich erzeugte Schubspannung in der halbflüssigen Masse nicht lange erhalten bleibt (wenn wir nach Erzeugung der Gleitung die untere und obere Begrenzungsfläche unseres Würfels in Ruhe halten). Im Innern der halbflüssigen Masse wird vielmehr durch Neuordnung der Moleküle ein Spannungsausgleich erfolgen.

Das zeitliche Gesetz, nach welchem der Spannungsausgleich erfolgt, ist im allgemeinen durch den Ansatz

$$\frac{dS}{dt} = -kS \tag{8}$$

zu beschreiben; d. h.: Die im Zeitelement dt im ruhenden Stück erfolgende Spannungsabnahme ist proportional der jeweils noch vorhandenen Spannung S und proportional der Abklingungskonstanten k. In bekannter Weise ergibt sich aus (8), wenn S_0 die Spannung im Zeitpunkte $t=0$ bedeutet, die Spannung S zur Zeit t:

$$S = S_0 e^{-kt}. \tag{9}$$

Die Zeit λ, welche wir warten müssen, damit $S = S_0/e$ wird, also die Zeit, innerhalb welcher die Spannung auf den $e$ten Teil ihres ursprünglichen Wertes absinkt, bezeichnen wir als die *Relaxationszeit*. Auf Grund der Beziehung (9) ist also

$$\frac{S_0}{e} = S_0 e^{-k\lambda}, \quad \frac{1}{e} = e^{-k\lambda}$$

oder

$$\lambda = \frac{1}{k}. \tag{10}$$

Es ist bequem, im folgenden an Stelle der Abklingungskonstanten k die Relaxationszeit λ zu verwenden. Die Gleichung (9) erhält dann beispielsweise die Form

$$S = S_0 e^{-t/\lambda}. \tag{9a}$$

Wir entnehmen dieser Beziehung, daß in einer Zeit t, welche ein genügend großes Vielfaches der Relaxationszeit λ ist, die an dem Probekörper erzeugte mechanische Spannung auf einen beliebig kleinen Betrag absinkt. *Es ist klar, daß die in Gleichung (7) angegebene, zur Erzeugung der Spannung verwendete mechanische Energie dabei in Wärme verwandelt wird.*

3. Wiederholte Erzeugung von Spannungen und Abklingenlassen derselben gleichbedeutend mit ungleichmäßigem Fließen.

Wir erkennen jetzt weiter, daß wir den beschriebenen Versuch: Verschiebung der oberen Würfelfläche um den Betrag h unter Aufwendung der in Gleichung (7) angegebenen mechanischen Energie und Abklingenlassen der entstandenen mechanischen Spannung, beliebig oft wiederholen können. Wie oft wir das beispielsweise innerhalb 1 Sekunde tun können, hängt selbstverständlich von der Größe der Relaxationszeit λ ab, denn wir müssen ja zwischen je zwei Schüben die entstandenen Spannungen abklingen lassen.

Wenn wir den Versuch beispielsweise $n$mal während 1 Sekunde wiederholen, so sehen wir, daß die obere Würfelfläche b in Fig. 1 während 1 Sekunde um die Strecke $n \cdot h$ fortbewegt wird, während die Bodenfläche a unbewegt bleibt. Es entsteht ein mittleres Strömungsgefälle von der Größe $nh/\delta = n\gamma$ sec^{-1}. Gleichzeitig wird an dem Würfel (Fig. 1) nach Gleichung (7) insgesamt die mechanische Energie $n \cdot 1/2\, G_0 \gamma^2 \delta^3$ geleistet und in Wärme verwandelt. Am Schlusse des Gesamtversuches sind keine Spannungen vorhanden, so daß die geleistete mechanische Arbeit ausschließlich zur Erzwingung der genannten Fließgeschwindigkeit verbraucht bzw. in Wärme (Reibungswärme) umgesetzt worden ist. Wir sind daher in der Lage, eine quantitative Beziehung zwischen Fließgeschwindigkeit und Reibungsarbeit anzugeben, und es ist klar, daß damit die innere Reibung in Beziehung zum Torsionsmodul und zur Relaxationszeit unserer Substanz gebracht wird.

Wir wollen diesen letzten Teil der Betrachtung, obwohl er leicht und einfach durchzuführen wäre, hier nicht im einzelnen entwickeln, und zwar aus folgendem Grunde: Der bisher beschriebene Versuch: Erzeugung einer kleinen Verschiebung h innerhalb einer gegenüber λ sehr kurzen Zeit und nachfolgendes Abklingenlassen der entstandenen mechanischen Spannung, Erzeugung einer neuen Verschiebung und Wiederabklingenlassen der mechanischen Spannung usw. . . . ist gleichbedeutend mit einem ruckweisen, einem nichtkontinuierlichen Fließen. Die beim ruckweisen Fließen geleistete mechanische Arbeit braucht aber nicht dieselbe zu sein wie die bei gleicher mittlerer Fließgeschwindigkeit aber vollständig kontinuierlichem Fließen aufzuwendende mechanische Energie. (Die genaue Betrachtung zeigt tatsächlich, daß eine solche Abhängigkeit, welche uns aber im Augenblick nicht interessiert, vorhanden ist.)

Wir wollen darum der bisherigen Betrachtung nur den qualitativen Schluß entnehmen, daß die mechanische Energie, welche wir aufbringen müssen, um einen viscosen Körper zum Fließen zu bringen, gleich ist der mechanischen Energie, welche wir aufwenden müssen, um die beim Fließen entstehenden elastischen Spannungen zu erzeugen und immer wieder zu erzeugen, wenn diese Spannungen durch Relaxation im Innern des Körpers sich ausgleichen.

4. Elastische Spannung, Relaxation, Arbeitsaufwand und Viscosität beim kontinuierlichen Fließen.

Auf Grund dieser Erkenntnis wollen wir jetzt die Beziehungen zwischen elastischen und viscosen Eigenschaften im Falle des völlig kontinuierlichen Fließens aufsuchen.

Es werde demgemäß die untere Fläche a des Würfels (Fig. 1) wiederum festgehalten, die obere Würfelfläche b dagegen mit einer passenden Geschwindigkeit u in der x-Richtung bewegt. Das in der Substanz erzeugte Strömungsgefälle q ist dann gleich

$$q = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{u}{\delta} \tag{11}$$

(nämlich gleich Geschwindigkeitsdifferenz zweier Schichten, geteilt durch ihren Abstand).

Ist η die innere Reibung unseres Körpers, so ist die auf 1 cm² der oberen Fläche b (Fig. 1) zwecks Aufrechterhaltung des Strömungsgefälles aufzuwendende Kraft gleich $q \cdot \eta$ und die auf die obere Fläche b (Flächeninhalt gleich δ^2) tatsächlich anzuwendende Kraft gleich $q \cdot \eta \cdot \delta^2$. Da die Fläche b mit der Geschwindigkeit u in der x-Richtung bewegt wird, so ist offenbar die pro Sekunde zur Aufrechterhaltung des Strömungsgefälles aufzuwendende, in Wärme zu verwandelnde mechanische Energie gleich

$$\frac{dA}{dt} = q\,\eta\,\delta^2 u = q\,\eta\,\frac{u}{\delta}\,\delta^3$$

oder

$$\frac{dA}{dt} = \eta q^2 \delta^3. \tag{12}$$

Diese Arbeitsleistung müssen wir jetzt mit der elastischen Spannung und deren Relaxationszeit λ in Beziehung setzen.

Im Falle der jetzt betrachteten kontinuierlichen Strömung erzeugen wir in der Substanz laufend neue mechanische Spannungen, ohne abzuwarten, bis die in den vorangehenden Zeitabschnitten erzeugten Spannungen abgeklungen sind. Es wird also im Zustande des stationären Strömens bleibend eine mechanische Spannung vorhanden sein.

Es werden sich im stationären Zustande dauernd zwei Vorgänge überlagern und ausgleichen: Eine Abnahme der mechanischen Spannung durch Relaxation und eine Vergrößerung der mechanischen Spannung durch die weiterschreitende Verformung. Wir werden diese beiden Vorgänge: Abnahme der Spannung durch Relaxation und Vermehrung durch weitere Verformung als voneinander unabhängig betrachten dürfen.

Ist dann die im stationären Zustande tatsächlich auftretende Spannung gleich S, so ist die infolge Relaxation in der Zeit dt zu erwartende Spannungsabnahme, geteilt durch dt nach Gleichung (8) und (10) gleich

$$\frac{dS^-}{dt} = -kS = -\frac{S}{\lambda}. \tag{13a}$$

Für die gleichzeitig während der Zeit dt erfolgende Spannungsvermehrung haben wir andererseits auf Grund der Beziehung (3)

$$\frac{dS^+}{dt} = G_0 \cdot \frac{d\gamma}{dt},$$

wenn $d\gamma$ die während der Zeit dt erfolgende Gleitung ist. Diese Größe ist aber, da die Fläche b in Fig. 1 sich mit der Geschwindigkeit u cm/sec bewegt, gleich $u \cdot dt/\delta$ oder [bei Berücksichtigung der Beziehung (12)] gleich $q \cdot dt$. Infolgedessen ist $d\gamma/dt$ einfach gleich q zu setzen, und wir erhalten für die in der Zeit dt infolge Verformung auftretende Spannungsvermehrung

$$\frac{dS^+}{dt} = G_0 \cdot q. \tag{13b}$$

Da nach dem Gesagten im stationären Zustande die Summe von (13a) und (13b) gleich Null sein muß, erhalten wir

$$\frac{S}{\lambda} = G_0 \cdot q$$

oder

$$\boldsymbol{S = G_0 \cdot q \cdot \lambda}. \tag{14}$$

Dieses ist also die Kraft, welche wir pro Quadratzentimeter der Fläche b in Fig. 1 aufwenden müssen, wenn wir das Strömungsgefälle q aufrecht erhalten wollen. Da die Fläche b eine Ausdehnung von δ^2 cm² besitzt, ist die auf die Fläche tatsächlich in der Fließrichtung auszuübende Kraft gleich $G_0 \cdot q \cdot \lambda \cdot \delta^2$, und da die Fläche sich mit der Geschwindigkeit u in der x-Richtung bewegen soll, wird die pro Zeiteinheit aufzubringende mechanische Energie gleich Kraft mal Geschwindigkeit gleich

$$\frac{dA}{dt} = G_0 q \cdot \lambda \cdot \delta^2 \cdot u = G_0 \cdot q \cdot \lambda \cdot \delta^3 \, \frac{u}{\delta}$$

oder

$$\frac{dA}{dt} = G_0 q^2 \lambda \cdot \delta^3. \tag{15}$$

Dieser letztere Ausdruck gibt uns nach dem Gesagten die mechanische Energie an, welche wir pro Zeiteinheit aufbringen müssen, um die durch Relaxation sich immer wieder ausgleichenden mechanischen Spannungen auf der durch Gleichung (14) angegebenen stationären Höhe zu halten.

Diese Leistung haben wir andererseits gleichzusetzen der Leistung, welche sich ergibt, wenn wir den zur Aufrechterhaltung der Strömung zu leistenden Arbeitsaufwand phänomenologisch mit Hilfe der Viscosität beschreiben. Wir haben also die Arbeitsbeträge (12) und (15) einander gleichzusetzen. Wir erhalten daher:

$$\eta q^2 \delta^3 = G_0 \lambda q^2 \delta^3$$

oder

$$\eta = G_0 \cdot \lambda. \tag{16}$$

Die innere Reibung ist also gleich dem Produkte von Torsionsmodul und Relaxationszeit unserer Substanz (Beziehung von MAXWELL).

Wenn wir anstatt des Torsionsmoduls den damit eng verwandten und in der Literatur meist leichter zu findenden Elastizitätsmodul E_0 auf Grund der Beziehung (4a) bzw. (4) einführen, so haben wir anstatt (16)

$$\eta = 0{\cdot}385 E_0 \cdot \lambda \quad \text{bzw.} \quad \eta = \frac{1}{2} \frac{1}{1+\mu} E_0 \cdot \lambda. \tag{17}$$

Das ist eine Beziehung zwischen der inneren Reibung η, dem Elastizitätsmodul E_0 und der Relaxationszeit λ der Substanz.

Die Beziehung (16) bzw. (17) ist, wie bereits erwähnt, schon von MAXWELL aufgestellt worden und die Betrachtung ist seither von einer Reihe von Autoren zur Diskussion des Viscositätsproblems herangezogen worden.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, die Beziehungen an der Erfahrung zu prüfen. Die Ergebnisse waren nicht immer befriedigend; HATSCHEK und JANE[1]), welche die Beziehung an 1%igen Benzopurpurinlösungen prüften, fanden eine Viscosität, welche gegenüber der auf Grund der Beziehung (16) berechneten um 300% zu groß war. Bei 0·019 norm. Ammoniumoleat fanden dieselben Autoren Viscositäten von 522 und 784, während der berechnete Wert 488 betrug. Sie fanden also die Beziehung (16) nur größenordnungsmäßig bestätigt. Auch bei Versuchen von SCHOFIELD und SCOTT BLAIR[2]), welche die Beziehung an Mehlteig prüften, konnte nur eine ungefähre Übereinstimmung festgestellt werden.

Den Grund für die mangelhafte Übereinstimmung der Beziehung (16) mit den an Gelen und an hochpolymeren Substanzen

[1]) E. HATSCHEK und R. S. JANE, Kolloid-Z. **39** (1926) 300. [2]) R. K. SCHOFIELD und G. W. SCOTT BLAIR, Proc. Roy. Soc. London (A) **138** (1932) 707; **139** (1933) 557. Kolloid-Z. **79** (1937) 148.

gemachten Feststellungen werden wir im nachstehenden genau durchblicken. Wir werden nämlich sehen, daß wir es bei den hochpolymeren weichen Stoffen grundsätzlich und stets mit mehreren nebeneinander bestehenden Bindungsmechanismen mit verschiedenen Relaxationszeiten zu tun haben, und wir werden die MAXWELLsche Betrachtung auf diesen Fall erweitern.

Bei den niedrigmolekularen leicht flüssigen Substanzen werden wir ebenfalls eine Vielheit von Bindungsmechanismen mit verschiedenen Relaxationszeiten anzusetzen haben, doch wird dieser Umstand sich bei der qualitativen Diskussion der Eigenschaften weniger bemerkbar machen als bei den hochpolymeren Stoffen. Bei den leicht flüssigen niedrigmolekularen Substanzen wie Wasser sind nämlich die sämtlichen Relaxationszeiten so außerordentlich klein, daß die vorkommenden Unterschiede sich in den qualitativen Eigenschaften der Substanz meist kaum bemerkbar machen.

Bei den leicht flüssigen Substanzen schließt im übrigen die Kleinheit der Relaxationszeiten eine unmittelbare Feststellung derselben und damit eine experimentelle Prüfung der Beziehung (16) von vornherein aus. Dies dürfte zusammen mit der besprochenen schlechten Bestätigung der Gleichung (16) an hochpolymeren Substanzen der Grund dafür sein, daß die vorstehende Betrachtung bei der Beschreibung der viscosen und elastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten meist nicht die grundlegende Rolle spielt, welche ihr eigentlich zukommen müßte.

5. Frage nach der Anwendbarkeit der Relaxationstheorie der Viscosität bei leicht flüssigen Substanzen.

Wie bereits angedeutet wurde, werden wir die MAXWELLsche Betrachtung zu erweitern haben auf den Fall mehrerer, mit verschiedenen Relaxationszeiten behafteter Bindungsmechanismen. Bevor wir jedoch hierauf eingehen, wollen wir uns noch kurz mit einem Einwande befassen, welcher gegen die vorstehende Betrachtungsweise namentlich im Falle leicht flüssiger Substanzen vorgebracht worden ist. Der Einwand knüpft daran an, daß bei der vorstehenden Betrachtungsweise die Flüssigkeit sich gegenüber sehr schnellen Deformationen wie ein fester elastischer Körper verhalten müßte. Es wird dann bemerkt, daß ein Zusammenhalt der Flüssigkeitsmoleküle von der Art wie wir ihn bei einem festen Körper vorfinden, nur in ganz kleinen Bezirken der Flüssigkeit vorhanden sei und daß die Annahme

eines solchen Zusammenhaltes über größere Teile der Flüssigkeit schwer vorstellbar sei[1]).

Was die kleinen Flüssigkeitsbezirke anbetrifft, so ist ein Zusammenhalt der Moleküle bzw. eine quasi kristallinische Struktur sowohl durch Röntgenuntersuchungen wie durch Untersuchung des RAMAN-Effektes wie auch durch Untersuchung des dielektrischen Verhaltens nachgewiesen worden. Nach solchen Untersuchungen sind die Moleküle in einer Flüssigkeit zu Schwärmen zusammengefaßt[2]); die Zusammensetzung und Orientierung der Schwärme unterliegt andauernd einer lebhaften Änderung (durch BROWNsche Bewegung), doch ist — für sehr kurze Zeit genommen — jedes einzelne Molekül des Schwarmes wie auch der Schwarm als Ganzes gewissermaßen in einen festen Körper eingebettet. Gegen schnelle Gestaltänderungen des Volumenelementes machen sich, genau wie in einem festen Körper, elastische Gegenkräfte geltend. Das bedeutet aber, daß unsere in den Paragraphen 1 bis 4 auf den Glaskörper angewendete Betrachtung unbedingt auf kleine, immer noch eine große Anzahl von Molekülen enthaltende Volumenelemente der Flüssigkeit angewendet werden kann.

Da nun ferner die Bestimmung der pro Volumeneinheit aufzubringenden Arbeitsleistung unabhängig davon war, wie groß das Volumenelement (Kantenlänge δ des Würfels Fig. 1) gewählt war, so erkennt man sofort, daß das Ergebnis Gleichung (16) nicht an einen durch die ganze Flüssigkeit sich fortsetzenden einheitlichen Zusammenhalt gebunden ist. Der stets nur über kleine Bereiche homogene, von Bereich zu Bereich sich fortpflanzende, einem raschen zeitlichen Wechsel unterliegende Zusammenhalt in der Flüssigkeit ist zur Begründung der Relaxationstheorie der Viscosität vollständig ausreichend.

6. Relaxationstheorie der Viscosität bei Substanzen, in welchen mehrere Zusammenhaltsmechanismen mit voneinander verschiedenen Relaxationszeiten vorkommen.

Wenn es berechtigt ist, die vorhin besprochenen Bedenken gegen die MAXWELLsche Relaxationstheorie der Viscosität zurückzustellen,

[1]) Vgl. z. B. R. HOUWINK, Elastizität, Plastizität u. Struktur d. Materie. Dresden und Leipzig 1938. S. 40. Ferner J. M. BURGERS, First report on viscosity and plasticity. Verh. d. koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Afdeel. Natuurkunde (eerste sectie, Deel 15, Nr. 3). 1935; insbesondere S. 72. [2]) Vgl. z. B. P. DEBYE, Vortrag z. Feier d. 50jähr. Bestehens d. Physikal. Gesellsch. Zürich. Leipzig 1938. S. 42—55.

so steht es etwas anders mit der Frage, ob der in einer Flüssigkeit erfolgende Spannungsausgleich durch eine einzige Relaxationszeit λ gekennzeichnet werden kann.

Wenn wir uns nämlich über das Zustandekommen der elastischen Spannungen bei der Schubbeanspruchung oder noch einfacher bei der Dehnung einer für den Augenblick als fest betrachteten Flüssigkeitssäule eine genauere Vorstellung machen, so entdecken wir bald, daß die auftretenden Beanspruchungen sehr mannigfaltig sind. Sobald die Moleküle keine einfachen Kugeln sind, so sehen wir nämlich, daß bei einer Dehnung der Flüssigkeitssäule gewisse Bindungen im Molekül (z. B. in einem Fadenmolekül) auf Dehnung oder auf Biegung beansprucht werden und daß sich der Deformation des Moleküls selbst eine Änderung der Orientierung und des Abstandes gegenüber den Nachbarmolekülen überlagert. Man erkennt, daß alle diese verschiedenen Bindungsmechanismen bei einer raschen Dehnung der Flüssigkeitssäule elastisch beansprucht werden, daß es aber unrichtig sein wird, für alle diese Mechanismen eine und dieselbe Relaxationszeit anzusetzen. Schon eine oberflächliche Überlegung und alle Erfahrung zeigt vielmehr, daß in einer und derselben Flüssigkeit Vorgänge mit ganz verschiedenen Relaxationszeiten gleichzeitig stattfinden können.

Bei hochpolymeren Substanzen wie bei Kautschuk haben wir nebeneinander die äußerst kurzen Relaxationszeiten für die sogenannte Mikro-BROWNsche Bewegung und praktisch unendlich große Relaxationszeiten für die Makro-BROWNsche Bewegung, d. h. für große Gestaltänderungen der in der Masse befindlichen Fadenmoleküle[1]).

Bei vielen Harzen beobachtet man bei raschem Dehnen und nachherigem Konstanthalten der Länge des Versuchskörpers eine Doppelbrechung, welche, von einem Anfangswert ausgehend, nicht nur die Größe, sondern sogar das Vorzeichen ändert. Das ist ein untrügliches Zeichen dafür, daß bei der Dehnung ganz verschiedenartige Bindungsmechanismen elastisch beansprucht werden und daß die den verschiedenen Bindungsmechanismen entsprechenden Anteile der mechanischen Beanspruchung mit ganz verschiedenen Relaxationszeiten abklingen.

Es folgt daraus, daß wir zur Beschreibung der Beziehungen zwischen viscosen und elastischen Eigenschaften einer Substanz im allgemeinen nicht mit der Annahme einer Relaxationszeit auskommen.

Die Übertragung unserer Überlegung auf den vorliegenden komplizierten Fall ist nun durchaus einfach. Wir haben nur die Gesamtspannung bzw. die Gesamtarbeitsleistung beim Fließen in die verschiedenen Anteile aufzulösen.

[1]) Siehe insbesondere W. KUHN, Angew. Chem. **51** (1938) 640.

Ist beispielsweise λ_1 die Relaxationszeit, welche einem mit Index 1 zu bezeichnenden Bindungsmechanismus zukommt, G_1 der Torsionsmodul, welchen wir beobachten würden, wenn der gesamte Zusammenhalt der Flüssigkeit nur von diesem einen Bindungsmechanismus herrühren würde, so haben wir einen von diesem Bindungsmechanismus herrührenden Spannungsanteil S_1. Es gilt für ihn im stationären Zustande analog zu (13a) und (13b):

$$\frac{dS_1^-}{dt} = -\frac{S_1}{\lambda_1} \quad \text{und} \quad \frac{dS_1^+}{dt} = G_{10}\, q,$$

und indem wir die Summe dieser beiden Ausdrücke gleich 0 setzen, kommt analog zu (14):

$$S_1 = G_{10}\lambda_1 \cdot q.$$

Analog wird der von einem zweiten Bindungsmechanismus herrührende Spannungsanteil gleich

$$S_2 = G_{20}\lambda_2 \cdot q$$

usw. Die bei gegebenem Strömungsgefälle auftretende Gesamtspannung ist dann gleich

$$S = \left(\sum G_{i_0}\lambda_i\right) \cdot q. \tag{18}$$

Der Rest der Betrachtung ist derselbe wie vorhin: Die Kraft, welche an der oberen Würfelfläche b der Fig. 1 angreifen muß, um das Strömungsgefälle q aufrecht zu erhalten, ist gleich $S \cdot \delta^2$, und die Arbeit, welche diese Kraft pro Zeiteinheit leistet, ist gleich

$$\frac{dA}{dt} = S \cdot \delta^2 \cdot u = S\delta^3 \cdot q = \left(\sum G_{i_0}\lambda_i\right) q^2 \delta^3.$$

Die Gleichsetzung mit dem Arbeitsbetrage (12) gibt dann an Stelle von Gleichung (16) und (17) sofort

$$\eta = \sum G_{i_0}\lambda_i \tag{19}$$

bzw.

$$\eta = \frac{1}{2}\,\frac{1}{1+\mu}\left(\sum E_{i_0}\lambda_i\right). \tag{20}$$

In den Gleichungen (14), (15), (16) und (17) ist also im allgemeinen Falle die Größe $G_0 \cdot \lambda$ bzw. $E_0 \cdot \lambda$ durch die Summe $\sum G_{i_0}\lambda_i$ bzw. durch die Summe $\sum E_{i_0}\lambda_i$ zu ersetzen.

Die Viscosität einer Substanz ist hierdurch mit den in der Substanz vorkommenden Relaxationszeiten und den entsprechenden Torsions- bzw. Elastizitätsmodulen in Beziehung gesetzt. Wir können insbesondere auf Grund der Beziehung (20) sagen, daß die Viscosität einer Substanz sich additiv zusammensetzt aus Anteilen, von denen jeder einzelne von einem bestimmten in der Sub-

stanz vorhandenen Bindungsmechanismus herrührt. In der Tat ist

$$\eta_1 = G_{10}\lambda_1 = \frac{1}{2}\frac{1}{1+\mu}E_{10}\lambda_1$$

die Viscosität, welche wir beobachten würden, wenn außer dem mit Index 1 behafteten Bindungsmechanismus kein weiterer Bindungsmechanismus bei unserer Substanz beansprucht würde.

Der Umstand, daß wir die beobachtbare Viscosität zusammensetzen müssen als Summe von Viscositätsbeiträgen, die von den einzelnen Zusammenhaltsmechanismen in der Flüssigkeit herrühren, wird selbstverständlich die vollständige Beschreibung erschweren. Vor allem werden wir, wenn wir die Beziehungen (18) bis (20) praktisch anwenden wollen, vor die Aufgabe gestellt, die sämtlichen G_{i0}- und λ_i-Werte (bzw. E_{i0}- und λ_i-Werte) auch tatsächlich zu messen. Eine Methode, nach welcher wir diese Aufgabe lösen können, ist auf Grund des bisher Gesagten sofort klar.

Sie besteht darin, daß wir die an dem Versuchskörper auftretenden Spannungen im Anschluß an eine rasch hervorgebrachte Deformation zeitlich verfolgen. Diese Betrachtung hat abgesehen vom Nachweis einer Ermittlungsmöglichkeit der G_{0i} und λ_i (bzw. E_{0i} und λ_i) auch für sich gesehen, großes Interesse. Sie gibt uns nämlich den Zusammenhang des beobachtbaren elastischen Verhaltens der Substanz mit den in der Viscositätsformel vorkommenden G_{0i} und λ_i und dieser Zusammenhang wird von ganz besonderem Interesse sein in dem Falle, daß einzelne der vorkommenden Relaxationszeiten λ_i sehr große Werte annehmen, während andere λ_i-Werte extrem kurz bleiben. In diesem Falle erhalten wir nämlich die bei vielen hochpolymeren Stoffen und bei Gelen auftretende Hochelastizität, von welcher die ideale Kautschukelastizität ein Spezialfall sein wird. Wir befassen uns also im nächsten Abschnitt mit der

7. Möglichkeit der experimentellen Bestimmung einzelner E_{0i}- und λ_i-Werte; Abhängigkeit des experimentell zu ermittelnden Elastizitätsmoduls E von der Zeit (falls die vorhandene Spannung im Zeitpunkte t nach plötzlicher Erzeugung einer Dehnung gemessen wird).

Wenn wir eine Deformation (Gleitung γ) herbeiführen in einer Zeit, welche klein ist gegenüber sämtlichen vorkommenden λ-Werten, so ist die beobachtete Schubspannung

$$S_0 = S_{10} + S_{20} + S_{30} + \cdots \qquad (21)$$

und

$$S_{10} = \gamma G_{10};\quad S_{20} = \gamma G_{20} \text{ usw.} \qquad (22)$$

Halten wir anschließend die Form des Versuchskörpers unverändert, so klingen die von den einzelnen Bindungsmechanismen herrührenden Spannungsanteile je nach ihrem Zeitgesetz ab; wir haben also analog zu Gleichung (9a):

$$S_1 = S_{10} e^{-t/\lambda_1}; \quad S_2 = S_{20} e^{-t/\lambda_2} \text{ usw.} \tag{23}$$

Die beobachtete Spannung S wird also, anschließend an eine sehr rasch herbeigeführte Gleitung γ, in Abhängigkeit von der Zeit gleich

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \ldots$$

oder

$$S = S_{10} e^{-t/\lambda_1} + S_{20} e^{-t/\lambda_2} + S_{30} e^{-t/\lambda_3} + \cdots \tag{24}$$

Auf Grund dieser Beziehung können wir offenbar die Größen S_{10}, S_{20}, S_{30}, λ_1, λ_2, $\lambda_3 \ldots$ dadurch finden, daß wir die an dem Versuchskörper auftretende Spannung im Anschluß an eine sehr rasch hervorgebrachte Dehnung zeitlich genau verfolgen. Aus der bei dem Versuch gewählten Gleitung γ und den Größen S_{10}, S_{20}, $S_{30} \ldots$ können dann die Größen G_{10}, $G_{20} \ldots$ auf Grund von Gleichung (22) gefunden werden. Die entsprechenden E_0-Werte sind dann weiter:

$$E_{10} = \frac{1}{2(1+\mu)} G_{10}, \quad E_{20} = \frac{1}{2(1+\mu)} G_{20} \text{ usw.}$$

Anstatt Gleichung (24) können wir, indem wir rechts und links durch γ teilen und $S/\gamma = G$ setzen [vgl. Gleichung (5)], auch schreiben:

$$G = G_{10} e^{-t/\lambda_1} + G_{20} e^{-t/\lambda_2} + S_{30} e^{-t/\lambda_3} + \cdots \tag{25}$$

In diesem Falle haben wir es mit einem von der Zeit abhängigen Torsionsmodul zu tun. Es ist also, um es zu wiederholen,

$$G_0 = G_{10} + G_{20} + G_{30} + \ldots \tag{26}$$

der Torsionsmodul, welchen wir erhalten, wenn wir die im Probekörper auftretenden Spannungen sofort nach einer in unendlich kurzer Zeit erzeugten Deformation bestimmen, und die Größe G in Gleichung (25) ist der Torsionsmodul, welchen wir erhalten, wenn wir die Spannungen im Zeitpunkte t nach Erzeugung der Deformation messen.

Auf Grund der Proportionalität von Torsionsmodul G und Elastizitätsmodul E haben wir natürlich analog zu (25) und (26) auch

$$E = E_{10} e^{-t/\lambda_1} + E_{20} e^{-t/\lambda_2} + E_{30} e^{-t/\lambda_3} + \cdots \tag{27}$$

bzw.

$$E_0 = E_{10} + E_{20} + E_{30} + \ldots \tag{28}$$

D. h. wir haben einen anfänglichen Elastizitätsmodul E_0 [Gleichung (28)], den wir s o f o r t nach Erzeugung der Dehnung feststellen

und einen Elastizitätsmodul E [Gleichung (27)], wenn wir die Spannung im Zeitpunkte t nach Erzeugung der Dehnung messen.

Das Problem welches hier gestellt ist, ist ganz ähnlich der Aufgabe, welche wir lösen müssen, wenn wir bei einem Gemisch radioaktiver Substanzen aus dem zeitlichen Verlauf der Radioaktivität die Abklingungszeiten und Aktivitäten der im Gemisch enthaltenen Komponenten bestimmen.

Die vollständige Durchführung dieser Aufgabe wird allerdings nicht immer leicht sein, besonders dann nicht, wenn die den einzelnen Anteilen entsprechenden Relaxationszeiten sehr klein sind.

Es wird bei dieser Sachlage wichtig sein, eine Übersicht wenigstens über die Größenordnung der normalerweise vorkommenden E_0- und λ-Werte zu haben und diese Kenntnis bei der Diskussion der wichtigsten Eigenschaften insbesondere der hochpolymeren Verbindungen anzuwenden. Es wird sich zeigen, daß die wichtigsten Eigenschaften der hochpolymeren Verbindungen auf das Nebeneinandervorkommen verschiedener Bindungsmechanismen mit zum Teil äußerst verschiedenen Relaxationszeiten zurückzuführen sind.

8. Feststellung der Größenordnungen; Diskussion wichtiger Spezialfälle; Beispiele.

a) Normalwert von E_0.

Wir beginnen mit der Feststellung, daß die in den Gleichungen (25) bzw. (27) vorkommenden Werte von $G_{10}, G_{20}, \ldots \lambda_1, \lambda_2 \ldots$ bzw. die Werte von $E_{10}, E_{20} \ldots$ bei einer gegebenen Substanz grundsätzlich alle von der Temperatur abhängen, daß jedoch erfahrungsgemäß die Temperaturabhängigkeit der Elastizitäts- und Torsionsmodule nicht besonders empfindlich ist und in der Richtung liegt, daß diese Module mit steigender Temperatur etwas abnehmen[1]), daß dagegen die Relaxationszeiten λ stets eine sehr starke Temperaturabhängigkeit zeigen. Die λ-Werte nehmen mit steigender Temperatur T rasch, ungefähr nach einem $e^{-A/T}$-Gesetz, ab.

Dieser Umstand ermöglicht es, bei verschiedenen Substanzen Feststellungen über die Größe $E_0 = E_{10} + E_{20} + E_{30} + \ldots$ zu machen.

[1]) Ich erwähne beispielsweise, daß der Elastizitätsmodul eines Natronborosilikatglases bei 500° C um etwa 2% kleiner ist als bei 20° C. Diese Regel gilt natürlich nur in den Fällen, in welchen mit der Temperaturänderung keine Änderung der chemischen Struktur der Substanz verknüpft ist. Etwa vorkommende chemische Änderungen werden selbstverständlich zur Folge haben, daß einzelne G_{10}- und λ_i-Werte verschwinden und daß neue an ihre Stelle treten.

E_0 ist ja der Elastizitätsmodul, welchen wir feststellen, wenn wir die im Probekörper erzeugte Spannung unmittelbar nach der Deformation feststellen, und unmittelbar heißt [nach Gleichung (27)] innerhalb einer Zeit t, welche sehr klein gegenüber allen vorkommenden λ-Werten ist. Da nun die λ-Werte beim Übergang zu genügend tiefer Temperatur schließlich alle sehr groß werden, während die E_{10}, E_{20} ... Werte in Gleichung (27) sich dabei wenig ändern, so sehen wir tatsächlich, daß eine Messung des Elastizitätsmoduls bei tiefer Temperatur den Wert E_0 liefern wird. (Es sind hier alle λ-Werte so groß, daß bei Einsetzung der für die Durchführung der Messung benötigten Zeit t alle Faktoren e^{-t/λ_i} praktisch genommen gleich 1 werden.) Mit anderen Worten: Es ist der bei tiefer Temperatur am festen amorphen Körper (Beispiel Glas) nach den gewöhnlichen Methoden gemessene Elastizitätsmodul ungefähr gleich dem Elastizitätsmodul E_0, welchen wir an der Flüssigkeit bei höherer Temperatur messen würden, wenn es uns gelingen würde, die Dehnung plötzlich herbeizuführen und die Spannungsmessung rasch, d. h. innerhalb einer gegenüber sämtlichen λ_i-Werten kleinen Zeit durchzuführen.

Wenn wir nun die Elastizitätsmodule von verschiedenen glasig oder kristallinisch erstarrten Substanzen nachsehen, so finden wir, daß die Elastizitätsmodule der allermeisten vorkommenden Substanzen in einem Bereich von etwa 10^2 bis 10^4 kg/mm² (oder 10^4 bis 10^6 kg/cm² oder 10^{10} bis 10^{12} Dyn/cm²) liegen. Bei Glas haben wir beispielsweise $E_0 = 5$ bis $7 \cdot 10^5$ kg/cm², bei Blei $E_0 = 1.6 \cdot 10^5$ kg/cm², bei Stahl ungefähr $E_0 = 2 \cdot 10^6$ kg/cm², bei Eis etwa $E_0 = 9.8 \cdot 10^6$ kg/cm², bei Holz (parallel zur Faser) 5 bis $17 \cdot 10^4$ kg/cm², bei Kolophonium $2.8 \cdot 10^4$ kg/cm².

Wir können hiernach die wichtige Regel festhalten: Wenn wir bei Flüssigkeiten die Deformation unendlich rasch herstellen und die entstehenden Spannungen unendlich rasch messen könnten, so würden wir bei den allermeisten Flüssigkeiten Elastizitätsmodule E_0 [Gleichung (28)] von der Größenordnung 10^4 bis 10^6 kg/cm² feststellen, oder auch:

Die Summe der den einzelnen Zusammenhaltsmechanismen in Flüssigkeiten entsprechenden Teilmodule, d. h. die Summe $E_{10} + E_{20} + E_{30} + \ldots$ hat in der Regel den Zahlenwert 10^4 bis 10^6 kg/cm².

Diese Tatsache wird auch für die Diskussion des Verhaltens hochmolekularer Stoffe von großer Bedeutung sein; bei hochmolekularen Stoffen finden wir nämlich, wenn wir für die Erzeugung der Deformation und für die Messung der entstehenden Spannung größenordnungsmäßig 10^{-1} Sekunde benötigen, viel kleinere Elastizitätsmodule und wir werden das im Sinne der Gleichung (27) dahin deuten, daß in der beispielsweise genannten Zeit von 0·1 Sekunden die einem Teil der Bindungsmechanismen entsprechenden Spannungen bereits praktisch genommen auf Null abgeklungen sind, während die einem anderen Teil der vorhandenen Bindungsmechanismen entsprechenden Spannungen noch nicht durch Relaxation vernichtet sind. D. h. wir werden sagen, daß für diese Substanzen das Vorkommen von Bindungsmechanismen mit sehr kleinen Relaxationszeiten neben anderen Bindungsmechanismen mit sehr großen Relaxationszeiten kennzeichnend ist.

b) Abschätzung der Relaxationszeiten bei leicht flüssigen Substanzen.

Bevor wir auf diesen Punkt eingehen, kehren wir zu unserer Feststellung zurück, wonach E_0 bei den meisten Flüssigkeiten zwischen 10^4 und 10^6 kg/cm² liegt. Wir wollen diese Regel dazu benutzen, um mit Hilfe der Beziehung (17) die ungefähre Größe der bei leicht flüssigen Substanzen (z. B. Wasser) anzunehmenden Relaxationszeiten abzuschätzen.

Wir nehmen zu diesem Zwecke als rohe Näherung an, daß wir es beim Wasser mit nur einem Bindungsmechanismus und mit nur einer zugehörigen Relaxationszeit zu tun hätten. Als rohen E_0-Wert für Wasser nehmen wir $E_0 = 9 \cdot 10^4\,\mathrm{kg/cm^2} = 9 \cdot 10^{10}\,\mathrm{Dyn/cm^2}$ an[1]). Auf Grund von Gleichung (17) erhalten wir dann, da die Viscosität des Wassers bei 20° C gleich 0·01 Poisen ist, für die mittlere Relaxationszeit $\bar{\lambda}$:

$$\bar{\lambda} = \frac{\eta}{0{\cdot}38 \cdot E} = \frac{10^{-2}}{0{\cdot}38 \cdot 9 \cdot 10^{10}} = 0{\cdot}3 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{sec.}$$

Das entspricht ungefähr der Zeit, welche die Moleküle im flüssigen Wasser benötigen, um einen Weg von 10^{-8} bis 10^{-9} cm zurückzulegen,

[1]) Wir machen diesen ungefähren Ansatz auf Grund der Feststellung, daß der Elastizitätsmodul von Eis gleich $9{\cdot}8 \cdot 10^4$ kg/cm² ist und auf Grund der Überlegung, daß der Zusammenhalt im flüssigen Wasser etwas kleiner als im Eise sein muß. Eine Abschätzung des Betrages, um den E_0 im Wasser kleiner sein dürfte als E_0 im Eise, entnehmen wir der Feststellung, daß die molare Sublimationswärme von Eis gleich 12210 cal, die von flüssigem Wasser um etwa 10% kleiner, nämlich gleich 10770 cal ist.

und man erkennt, daß diese Zeit als ungefähre Relaxationszeit für das Verschwinden einer in der Substanz vorhandenen elastischen Spannung tatsächlich in Frage kommen wird.

Die erhaltene mittlere Relaxationszeit ist auch größenordnungsmäßig in Übereinstimmung mit der für die Dipolorientierung in leichtflüssigen Substanzen experimentell gefundenen Relaxationszeit. Für die Orientierung von *o*-Dichlorbenzol in Hexan bei $t=20°$ C haben wir z. B. $\lambda = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-12}$ sec[1]).

Trotz dieser größenordnungsmäßigen Übereinstimmung der Orientierungsrelaxationszeit mit der aus Viscosität und E_0-Wert bestimmten mittleren elastischen Relaxationszeit möchte ich diese beiden Relaxationszeiten keineswegs miteinander gleichsetzen. Die Kräfte, welche einer unendlich schnellen Orientierungsänderung der Moleküle entgegen wirken, werden zwar bei der elastischen Beanspruchung der Flüssigkeit auf Zug oder Scherung mitbeteiligt sein, sie werden aber nicht die ganze elastische Beanspruchung tragen.

Im Falle von *n*-Propylalkohol können wir sogar streng zeigen, daß die einer Orientierungsänderung entsprechende Relaxationszeit mit der bei der mechanischen Beanspruchung auftretenden Relaxationszeit nicht, wenigstens nicht erschöpfend, identisch sein kann. Bei *n*-Propylalkohol haben wir nämlich[2]) bei $t=20°$ C: $\eta = 0{\cdot}0226$, $\lambda_{\text{Orientierung}} = 0{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$ sec, bei $t=-60°$ C dagegen: $\eta = 0{\cdot}368$, $\lambda_{\text{Orientierung}} = 26 \cdot 10^{-10}$ sec. Bezeichnen wir jetzt mit G^{20} und G^{-60} das Gleitmaß bei $t=20$ bzw. bei $-60°$ C und wäre die Dipolrelaxationszeit mit der mechanischen gleichbedeutend, so müßte [nach Gleichung (16)] $G^{-60} \cdot 26 \cdot 10^{-10} = 0{\cdot}368$ und $G^{20} \cdot 0{\cdot}9 \cdot 10^{-10} = 0{\cdot}0226$ sein; wenn wir die beiden Gleichungen durcheinander dividieren, so käme $\frac{G^{-60} \cdot 26}{G^{20} \cdot 0{\cdot}9} = \frac{0{\cdot}368}{0{\cdot}0226}$ oder $\frac{G^{-60}}{G^{20}} = 0{\cdot}56$. Es müßte in solchem Falle der Torsionsmodul (und der Elastizitätsmodul) beim Übergang von $+20°$ C auf $-60°$ C auf fast die Hälfte abnehmen, eine Folgerung, welche aller Erfahrung widerspricht. Wir dürfen hieraus den Schluß ziehen, daß sich die Dipolrelaxationszeit mit der mittleren oder effektiven mechanischen Relaxationszeit nicht deckt.

---

1) Siehe P. Debye, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 679. 2) P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929, S. 116 und 124.

Obgleich sich die beiden Relaxationszeiten nicht decken, können wir andererseits sicher sein, daß die Molekülorientierung einer von den Zusammenhaltsmechanismen ist, welche bei der Schubdeformation der Flüssigkeit beansprucht werden. Das verstehen wir sogleich, wenn wir uns überlegen, daß die Moleküle in einer strömenden Flüssigkeit neben Translationen auch Drehungen ausführen[1]). Das bedeutet ja tatsächlich, daß die die Orientierungsrelaxation veranlassenden Kräfte bei der Schubbeanspruchung mitbeteiligt sind. Wir kommen damit zu dem Schluß: Die Orientierung liefert zwar einen der in Gleichung (19) vorkommenden Summanden $G_{i_0}\lambda_i$; doch kann dieser Summand nicht der einzige sein; vielmehr müssen (wenn wir die Temperaturabhängigkeit der Viscosität verstehen wollen) in Gleichung (19) noch andere quantitativ sehr wichtige Summanden hinzukommen, und die Temperaturabhängigkeit der diesen Summanden entsprechenden Relaxationszeiten muß von der Temperaturabhängigkeit der Orientierungsrelaxationszeit stark verschieden sein.

Ich sehe hierin einen überzeugenden Beweis für die schon S. 13 aufgestellte Forderung: Das mechanisch-elastische Verhalten einer Flüssigkeit muß schon in einfachen Fällen (noch viel mehr aber bei den komplizierten hochpolymeren Verbindungen) nicht durch einen Zusammenhaltsmechanismus, sondern durch ihrer mehrere beschrieben werden. Über die damaligen Feststellungen hinaus entnehmen wir der eben durchgeführten Betrachtung, daß die den Zusammenhaltsmechanismen entsprechenden Relaxationszeiten sich nicht um einen bei allen Temperaturen gleichen Faktor zu unterscheiden brauchen, sondern daß auch die Temperaturabhängigkeiten der Relaxationszeiten ganz verschieden sein können.

Auf Grund aller dieser Unterschiede werden wir erwarten müssen, daß beim Erwärmen einer auf tiefe Temperatur gekühlten Substanz (Beispiel: Glas oder Kautschuk) die den verschiedenen Bindungsmechanismen entsprechenden Relaxationszeiten zwar alle abnehmen, daß sie aber nicht alle gleichzeitig (nicht bei der gleichen Temperatur) einen bestimmten festgesetzten Betrag von beispielsweise 0·1 sec. unterschreiten werden. Wir werden vielmehr in manchen Fällen zu erwarten haben, daß bei gegebener Temperatur einzelne Relaxationszeiten noch sehr groß sind, während andere schon viel kleiner als die in Frage kommenden Versuchszeiten sind. Besonders bei den hoch-

[1]) Vgl. W. Kuhn, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 1. Kolloid-Z. **52** (1933) 269.

molekularen Substanzen wie Kautschuk wird das mechanische Verhalten seine besondere Eigenart durch das Auftreten extrem verschiedener Relaxationszeiten erhalten.

c) Relaxationszeit bei hochviscosen Stoffen; Transformationspunkt von Gläsern.

Bei vielen niedrigmolekularen Stoffen wie auch bei Glas erhalten wir jedoch den Eindruck, daß die den verschiedenen Zusammenhaltsmechanismen der Flüssigkeit entsprechenden Relaxationszeiten nicht über viele Größenordnungen zerstreut liegen. Für viele Zwecke werden wir dann das mechanische Verhalten hinreichend genau durch eine mittlere Relaxationszeit $\bar{\lambda}$ und ein zugehöriges E_0 bzw. G_0 beschreiben können.

Als Kennzeichen solcher Substanzen werden wir finden, daß beim Übergang von tiefer zu hoher Temperatur keine Kautschukelastizität und keine merkliche Thermorückfederung auftritt; beim Erwärmen gehen solche Substanzen vielmehr aus dem glasig festen über einen sehr zähflüssigen in den dünnflüssigen Zustand über, ohne daß wir an der erweichten Substanz, sagen wir bei $\eta = 10^7$ Poisen (Glasblase-Viscosität), elastische Effekte mit makroskopisch merkbaren Relaxationszeiten (mit beispielsweise $\lambda = 10$ sec) beobachten. Wir wählen für diese Betrachtung zunächst das Beispiel des Glases und sehen dort insbesondere folgendes:

Wir haben einen E_0-Wert von ungefähr $5 \cdot 10^{11}$ Dyn/cm², und daraus folgen (durch Anwendung der Beziehung

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{1}{1+\mu} E_0 \cdot \bar{\lambda} \approx 0{\cdot}38 \cdot E_0 \cdot \bar{\lambda})$$

für die nachstehenden mittleren Relaxationszeiten $\bar{\lambda}$ die beigefügten Viscositäten η:

$$\bar{\lambda} = 100 \text{ sec.} \qquad \eta = 0{\cdot}38 \cdot 100 \cdot 5 \cdot 10^{11} = 2 \cdot 10^{13}.$$

$$\bar{\lambda} = 1 \text{ sec.} \qquad \eta = 0{\cdot}38 \cdot 1 \cdot 5 \cdot 10^{11} = 2 \cdot 10^{11}.$$

$$\bar{\lambda} = 10^{-4} \text{ sec.} \qquad \eta = 0{\cdot}28 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{11} = 2 \cdot 10^{7}.$$

$$\bar{\lambda} = 10^{-6} \text{ sec.} \qquad \eta = 0{\cdot}38 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{11} = 2 \cdot 10^{5}.$$

$$\bar{\lambda} = 10^{-10} \text{ sec.} \qquad \eta = 0{\cdot}38 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{11} = 20.$$

Es steht in Übereinstimmung mit den Angaben dieser Tabelle, daß wir, um Glasgegenstände spannungsfrei zu machen, dieselben auf Temperaturen erhitzen müssen, bei welchen die Viscosität etwa 10^{13} bis 10^{14} Poisen beträgt. In der Tat entspricht dieser Viscosität eine mittlere Relaxationszeit von einigen Minuten; und wenn die

Zeit, während welcher wir bei solchen Temperaturen tempern müssen, etwas größer ist, so mag das damit zusammenhängen, daß für das Verschwinden der Spannungen die größten und nicht die mittleren unter den vorkommenden Relaxationszeiten ausschlaggebend sind.

Viscosität am Transformationspunkt.

Mit der vorstehenden Tabelle und mit der mehrmals erwähnten Tatsache, daß E_0 bei den meisten Substanzen größenordnungsmäßig nahezu denselben Wert besitzt, hängt eine weitere bei Gläsern und hochpolymeren Substanzen gefundene Regelmäßigkeit zusammen. Es handelt sich um die Feststellung, daß der Transformationspunkt bei verschiedensten Gläsern und hochpolymeren Verbindungen einer Viscosität von etwa 10^{11} bis 10^{13} Poisen entspricht[1]).

Dabei können wir den Transformationspunkt im ganzen dadurch kennzeichnen, daß innere Spannungen oberhalb dieses Temperaturpunktes sich rasch, unterhalb davon langsam oder gar nicht mehr ausgleichen bzw. dadurch, daß die innere Struktur der Substanz oberhalb des Transformationspunktes rasch, unterhalb des Transformationspunktes langsam oder gar nicht mehr in den jeweils thermodynamisch stabilsten Zustand übergeht.

Bezeichnen wir nun Relaxationszeiten, die größer als 100 Sekunden sind, als groß, solche die kleiner als 100 Sekunden sind, als klein, so erkennen wir sofort: Die Viscosität am Transformationspunkt muß ungefähr gleich $\lambda \cdot 0{,}4 \cdot E_0 \approx 100 \cdot 0{,}4 \cdot 5 \cdot 10^{11} = 2 \cdot 10^{13}$ sein, oder: Die größenordnungsmäßige Gleichheit von E_0 bei verschiedenen Substanzen hat auch eine größenordnungsmäßige Gleichheit der Viscosität am Transformationspunkte zur Folge und die Größenordnung der Viscosität am Transformationspunkt ($\eta_{\mathrm{Transf.}} \approx 10^{13}$ Poisen) wird durch die vorliegende Betrachtung in einleuchtender Weise gedeutet.

Weiter sehen wir, daß die Gleichheit der Viscositäten am Transformationspunkt wegen der nur ungefähren Gleichheit der E_0-Werte nur eine ungefähre Gleichheit sein kann. Außer der Ungleichheit der E_0-Werte dürfte eine Quelle für weitere individuelle Unterschiede zwischen verschiedenen Substanzen darin zu suchen sein, daß wir in Wirklichkeit nicht mit

---

[1]) Siehe z. B. R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Dresden und Leipzig 1938. S. 50. Vgl. auch E. Jenckel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796; E. Jenckel und K. Ueberreiter, Z. physik. Chem. (A) **182** (1937) 361.

einem mittleren λ-Wert, sondern mit einem λ-Wert-Spektrum zu rechnen haben.

Insbesondere werden sich die hochelastischen Substanzen dadurch auszeichnen, daß bei einer Temperatur, bei welcher $\overline{\lambda}$ beispielsweise gleich 1 Sekunde ist, noch einige wenige außerordentlich große λ_i-Werte (mit verhältnismäßig kleinen zugehörigen E_{i_0}-Werten) vorkommen.

Viscosität und Relaxationszeit in Glas und ähnlichen Substanzen oberhalb des Transformationspunktes.

Indem wir die Betrachtung der Zahlentabelle fortsetzen, stellen wir für das gewählte Beispiel Glas weiterhin fest: Bei einigermaßen erweichtem Glas, d. h. bei Viscositäten, wie wir sie erzeugen, um Glas zu blasen ($\eta \approx 10^7$), haben wir eine mittlere Relaxationszeit von der Größenordnung von 10^{-4} Sekunden zu erwarten. Bei wirklich dünnflüssigem Glase schließlich sind die Relaxationszeiten von der Größenordnung 10^{-10} Sekunden.

Auf Grund einer ähnlichen Betrachtung, wie wir sie vorhin beim Transformationsintervall der Gläser besprochen haben, werden wir auch diese größenordnungsmäßigen Feststellungen auf andere Stoffe übertragen können, bei welchen die vorkommenden λ-Werte keine allzu starken Streuungen aufweisen. (Beispiel: Erstarrtes Glyzerin; amorphe, erstarrte Alkohole usw.)

Wir schließen also folgendermaßen: Da wir bei allen Stoffen E_0-Werte von ähnlicher Größenordnung wie beim Glase haben, so folgt aus der Beziehung $\eta \approx 0{\cdot}38 \cdot E_0 \lambda$ und obiger Tabelle die allgemeine und bekannte Tatsache: Bei Temperaturen, bei welchen diese Substanzen weich sind ($\eta \approx 10^2$ bis 10^7), sind die Relaxationszeiten, auch wenn wir die vorkommenden kleinen Streuungen der λ-Werte berücksichtigen, sämtlich außerordentlich klein, nämlich von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-10} Sekunden. **Auf Grund der Kleinheit der Relaxationszeiten in diesen erweichten oder geschmolzenen Substanzen sind dann elastische Effekte, d. h. Effekte, welche auf der Endlichkeit der Relaxationszeiten beruhen, praktisch nicht zu beobachten.**

Immerhin sei auf einen speziellen Effekt, welcher sich an erweichtem Glase doch sollte beobachten lassen, hingewiesen: Wenn wir das Glas so hoch erwärmen, daß die Viscosität η ungefähr gleich 10^5 wird, d. h. so hoch, daß die Viscosität etwa 100mal kleiner ist

als die Viscosität, bei welcher wir das Glas blasen, so beträgt nach der vorhin gegebenen Tabelle die mittlere Relaxationszeit $\bar{\lambda}$ etwa 10^{-6} Sekunden. Diese Größenordnung von $\bar{\lambda}$ fällt nun durchaus in den Bereich der Schwingungsdauer von bequem herstellbaren Ultraschallwellen.

Bei kleiner Steigerung der Ultraschallfrequenz (oder bei kleiner Erhöhung der Viscosität η) müßte in solchem Falle die Dauer der durch Ultraschall hervorgebrachten Beanspruchung kleiner werden als die Relaxationszeit des Glases. Gegenüber derartig hochfrequenten Beanspruchungen muß sich dann das Glas wie ein idealer fester Körper benehmen, denn in den in Betracht kommenden Zeiten können sich die elastischen Spannungen im Glase nicht mehr durch Relaxation ausgleichen. Es muß also von einer bestimmten Frequenz an aufwärts eine Übertragung transversaler Ultraschallwellen durch die, makroskopisch gesehen, zähflüssige Glasmasse hindurch stattfinden können. Allgemein können nämlich transversale Wellen durch feste elastische Körper (nicht aber durch Flüssigkeiten) übermittelt werden. Versuche zum Nachweis eines derartigen Effektes sind bereits in Vorbereitung.

d) Auftreten extrem verschiedener Relaxationszeiten bei hochmolekularen Stoffen; Kautschukelastizität.

Wenn wir bei einzelnen Stoffen wie bei Wasser oder bei Glas den Eindruck gewinnen, daß die Relaxationszeiten aller bei der Schubbeanspruchung der Substanz in Wirksamkeit tretenden Bindungsmechanismen größenordnungsmäßig zusammenfallen, so finden wir, wie schon oben bemerkt, bei vielen hochmolekularen Stoffen ein gänzlich anderes Verhalten.

Insbesondere ist für die ideale Kautschukelastizität das Auftreten zweier Gruppen von Zusammenhaltsmechanismen kennzeichnend, nämlich das Auftreten einer Gruppe mit äußerst kleiner Relaxationszeit (Abklingung auf Grund der sogenannten Mikro-Brownschen Bewegungen) und einer Gruppe mit praktisch unendlich großer Relaxationszeit (Abklingung auf Grund der sogenannten Makro-Brownschen Bewegungen)[1]).

Die Bedeutung der idealen Kautschukelastizität liegt, vom Standpunkte der vorliegenden Arbeit betrachtet, darin, daß wir bei

---

[1]) W. Kuhn, Angew. Chem. **51** (1938) 640. Weitere Literatur über Kautschukelastizität siehe unten.

dieser Substanz über die Herkunft des mit großer Relaxationszeit behafteten Zusammenhaltsmechanismus genaue Aussagen machen können, Aussagen, die sich sogar quantitativ behandeln lassen. Dadurch wird für Kautschuk und für die ihm verwandten hochmolekularen Stoffe das Vorhandensein verschiedener Zusammenhaltsmechanismen mit extrem verschiedenen Relaxationszeiten sichergestellt.

Auf Grund von Beobachtungen und Überlegungen, deren Einzelheiten wir hier nicht zu wiederholen brauchen[1]), können wir das Verhalten des Kautschuks bei tiefen, mittleren und hohen Temperaturen in folgender Weise, unter Herbeiziehung der Beziehungen (27) und (28) deuten:

Bei tiefen Temperaturen (z. B. bei $t = -200°$ C) sind alle Relaxationszeiten λ_i in Gleichung (27) sehr groß. Der Elastizitätsmodul ist dann sowohl bei rascher wie bei langsamer Hervorbringung von Deformationen durch die Beziehung (28) gegeben. Er hat dann einen Wert von ähnlicher Größe, wie wir ihn bei anderen festen Stoffen finden (Größenordnung 10^{10} bis 10^{11} Dyn/cm^2). Kurventeil I in Fig. 2.

Bei mittleren Temperaturen, z. B. bei $t = -50°$ C bis $t = +70°$ C, sind die sämtlichen Relaxationszeiten bis auf eine, welche wir mit λ_k bezeichnen wollen, sehr klein, vermutlich kleiner als 10^{-3} Sekunden[2]) (Kurventeil III der Fig. 2). λ_k dagegen ist praktisch genommen unendlich groß.

Die Gruppe der Bindungsmechanismen, deren Relaxationszeit im elastischen Kautschuk klein ist, umfaßt alle beim Dehnen eines Kautschukstückes zunächst auftretenden kleinen Winkeldeforma-

[1]) Zusammenfassung siehe W. Kuhn, loc. cit.; an Originalarbeiten siehe insbesondere E. Wöhlisch, Verh. physik-med. Ges. Würzburg, N. F. **51** (1926) 53; Ergebn. d. Physiol. **34** (1932) 406; K. H. Meyer, G. v. Susich und E. Valkó, Kolloid-Z. **59** (1932) 208; K. H. Meyer und C. Ferri, Helv. chim. Acta **18** (1935) 570; E. Guth und H. Mark, Mh. Chem. **65** (1934) 93. W. Kuhn, Kolloid.-Z. **68** (1934) 2; Naturwiss. **24** (1936) 346; Kolloid.-Z. **76** (1936) 258; Angew. Chem. **49** (1936) 858; **51** (1938) 640; Kautschuk **14** (1938) 182. — Ich benütze die Gelegenheit, um auf die Arbeiten von E. Wöhlisch besonders hinzuweisen; sie enthalten erstmals die Aussage, daß die Elastizität des gedehnten Kautschuks grundsätzlich ein kinetischer Effekt sei; in bisherigen Zusammenfassungen habe ich diese Aussage in unrichtiger Weise allein Herrn K. H. Meyer zugeschrieben.

[2]) Näheres vgl. W. Kuhn, Diskussionsbemerkung in Referaten von E. Jenckel, sowie von W. Wittstadt (Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Darmstadt). Z. Elektrochem. 1939 (im Erscheinen).

tionen und die Abstandsänderungen benachbarter Atome. Alle auf diesen Zusammenhaltsmechanismen beruhenden Spannungen werden also [gemäß Gleichung (27)] sehr schnell verschwinden. Der Elastizitätsmodul, welchen wir feststellen, wenn wir zur Erzeugung der Spannung und deren Messung beispielsweise 10^{-2} Sekunden benötigen, ist dann nach der Gleichung (27) praktisch genommen gleich $E = E_{k_0}$

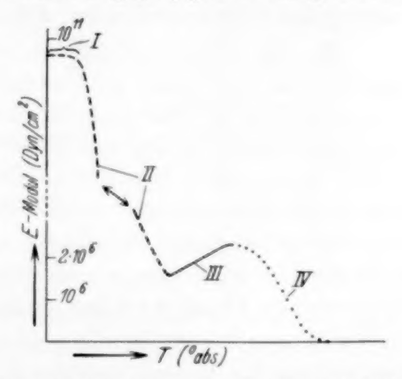


Fig. 2. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls einer Substanz, welche in beschränktem Temperaturbereich (Kurvenstück III) ideale Kautschukelastizität zeigt. Es ist vorausgesetzt, daß bei Ermittelung des Elastizitätsmoduls die Größe der vorhandenen Spannung nicht unendlich rasch im Anschluß an eine unendlich rasch hervorgebrachte Dehnung gemessen wird, sondern daß für Hervorbringung der Dehnung und Messung der Spannung beispielsweise 10^{-2} Sekunden verwendet werden.

Kurventeil I entspricht der eingefrorenen Substanz. Hier entspricht die Spannung den Energieänderungen, welche mit den beim Dehnen hervorgebrachten kleinen Abstandsänderungen zusammenhängen (Stahldrahtelastizität).

Kurventeil II. Auch hier entspricht die Spannung im wesentlichen den Energieänderungen, welche mit den beim Dehnen hervorgebrachten kleinen Abstandsänderungen zusammenhängen; jedoch ist für einen Teil dieser Abstandsänderungen die Relaxationszeit klein, so daß die betreffenden Teilelastizitätsmodule zu den praktisch (innerhalb 10^{-2} Sekunden) gemessenen Elastizitätsmodulen nichts mehr beitragen.

Kurventeil III. Gebiet der idealen Kautschukelastizität. Hier ist die Spannung ausschließlich durch den Wahrscheinlichkeitseffekt gegeben. (Bestreben unwahrscheinlicher Konstellationen zum Übergang in energiegleiche aber wahrscheinlichere Konstellationen.) Die Relaxationszeiten der Bindungsmechanismen, bei welchen die Spannung mit Energieänderungen zusammenhängt, sind hier alle sehr klein.

Kurventeil IV. Hocherhitzter Kautschuk. Bei hoher Temperatur wird auch die für Makrokonstellationsänderungen maßgebende Relaxationszeit endlich. Die Substanz wird flüssig.

(genauer $E = E_{k_0} e^{-t/\lambda_k}$). Was wir also nach den üblichen Meßmethoden feststellen, ist der dem Gliede mit großer Relaxationszeit entsprechende Teil-Elastizitätsmodul E_{k_0}.

Wir können auch sagen: Die Tatsache, daß die sämtlichen λ-Werte mit Ausnahme von λ_k außerordentlich klein sind, wirkt sich dahin aus, daß wir, auch wenn wir uns noch so viel Mühe geben, Dehnung und Spannungsmessung rasch durchzuführen, anstatt

$$E_0 = E_{10} + E_{20} \ldots + E_{k_0} \tag{28}$$

praktisch genommen

$$E = E_{k_0} \tag{29}$$

feststellen. Nur bei ungemein schneller Erzeugung und Messung der Spannung würden wir anstatt des Wertes (29) den Wert (28) finden. Bei der praktischen Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Kautschuk sind also in Gleichung (28) die sämtlichen Glieder, welche den Mikrorelaxationszeiten entsprechen, zu streichen.

In solchen und ähnlichen Fällen wird der gemessene Elastizitätsmodul gegenüber Gleichung (28) unter allen Umständen abfallen. Bei schwach vulkanisiertem Kautschuk hat $E = E_{k_0}$ den Zahlenwert 2 bis $5 \cdot 10^6$ Dyn/cm², während E_0 in Gleichung (28) ungefähr 10^{11} Dyn/cm² ergeben würde.

Der Wegfall der der Mikrorelaxation entsprechenden Glieder setzt also im elastisch festen Kautschuk den Elastizitätsmodul um etwa das 10^5fache herunter (Übergang von Kurventeil I zu Kurventeil III in Fig. 2).

Der im elastisch festen idealen Kautschuk verbleibende Elastizitätsmodul E_{k_0} (Kurventeil III in Fig. 2) kann seinerseits modellmäßig quantitativ gedeutet werden. Es handelt sich darum, daß die Fadenmoleküle (oder Netzteile), welche beim Dehnen aus ihrer wahrscheinlichsten Konstellation in eine unwahrscheinliche Konstellation übergeführt worden sind, ihre Konstellation nicht ohne weiteres ändern können; sie können insbesondere nicht in den Zustand der wahrscheinlichsten Konstellation zurückkehren, ohne die Umgebung, mit der die Faden- oder Netzteile verfilzt sind, mitzunehmen. Die kinetische Tendenz der Moleküle, aus unwahrscheinlichen Konstellationen in wahrscheinliche Konstellationen zurückzukehren, wird daher von den Molekülen auf die Umgebung, mit der sie verfilzt sind, übertragen. Das Ganze äußert sich als elastische Spannung, d. h. als Tendenz des gesamten Stückes, in den ungedehnten Zustand zurückzukehren.

Für diese Auffassung über das Zustandekommen der elastischen Spannung im idealen Kautschuk besonders beweisend sind zwei Feststellungen. Einerseits ist es die Einsicht, daß die kinetische Tendenz der Faden- oder Netzmoleküle zur Rückkehr aus unwahrscheinlichen in wahrscheinliche Konstellationen, die sich bei hoher Temperatur stärker kundgeben muß als bei tiefer Temperatur, und daß daher der Elastizitätsmodul E_{k_0} proportional der absoluten Temperatur zunimmt (Kurventeil III in Fig. 2).

Die zweite Feststellung besteht in der Beobachtung, daß beim Übergang aus dem ungedehnten in den gedehnten Zustand keine Änderung der inneren Energie des Kautschuks zu beobachten ist; es muß nämlich, wenn wir das Stück beim Dehnen auf konstanter Temperatur halten wollen, die zur Herbeiführung der Dehnung geleistete mechanische Energie quantitativ in Form von Wärmeenergie entzogen werden.

Historisch sei bemerkt, daß die beiden hier genannten Feststellungen im Anschluß an Betrachtungen von E. Wöhlisch (loc. cit.) von K. H. Meyer und Mitarbeitern gemacht worden sind (loc. cit.).

Von entscheidender Bedeutung für die geschilderte Auffassung betreffend das Zustandekommen der Größe E_{k_0} und auch für weiter unten noch zu ziehende Schlüsse ist schließlich die Berechnung von E_{k_0}[1]. Der Unterschied zwischen der Wahrscheinlichkeit der Molekülkonstellation im gedehnten bzw. im ungedehnten Zustande des Kautschuks kann nämlich auf Grund statistischer Betrachtungen angegeben werden. Auf Grund dieses Wahrscheinlichkeitsunterschiedes kann dann auch die Tendenz für den Übergang aus der unwahrscheinlichen in die wahrscheinliche Konstellation, d. h. die elastische Spannung des gedehnten Kautschuks quantitativ gefunden werden. In Übereinstimmung mit der Erfahrung findet man, daß der Elastizitätsmodul E_{k_0} bei Molekulargewichten von 20000 bis 100000 etwa von der Größe 10^6 bis 10^7 Dyn/cm² oder 10 bis 100 g/mm² ist.

Die Berechnung ist in doppeltem Sinne wichtig, einmal weil sie für den Fall des Kautschuks zeigt, daß der dort gefundene Elastizitätsmodul E_{k_0} tatsächlich quantitativ kinetisch gedeutet werden kann. Andererseits ist sie deswegen wichtig, weil wir auf Grund dieser Berechnung sicher sein können, daß bei Zugrundelegung von Molekulargewichten von

[1]) W. Kuhn, loc. cit.

20000 bis 100000 auch tatsächlich nur Elastizitätsmodule von der Größe 10^6 bis 10^7 Dyn/cm² als ideale Kautschukelastizität gedeutet werden dürfen.

e) Allgemeine Deutung der Hochelastizität.

Bei Kautschuk, welcher tiefer als auf —50° C gekühlt ist, sowie bei anderen Substanzen von dem soeben angegebenen Molekulargewicht, kommen Elastizitätsmodule vor, welche 10, 100 oder gar viele 1000 mal größer sind als 10^6 Dyn/cm². Diese Substanzen sind immer noch als hochelastisch zu bezeichnen. Bei ihnen wird ein Teil der für die ideale Kautschukelastizität gegebenen Deutung beizubehalten, ein anderer Teil zu verwerfen sein.

Den Unterschied zwischen der idealen Kautschukelastizität einerseits und der allgemeineren Eigenschaft der Hochelastizität andererseits erkennen wir am besten, wenn wir den Kautschuk selbst in einen Zustand bringen, in welchem er zwar noch hochelastisch ist, in welchem er aber die Merkmale der idealen Kautschukelastizität (Proportionalität des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur und Unabhängigkeit der inneren Energie vom Dehnungsgrade) verloren hat.

Wir erkennen leicht, daß wir einen solchen Zustand durch mäßiges Abkühlen von zunächst ideal elastischem Kautschuk werden erreichen können. Wir brauchen uns hierfür nur zu überlegen, daß wir bei Zimmertemperatur den Elastizitätsmodul E_{k_0} haben (ungefähr gleich 10^6 Dyn/cm²; Kurventeil III von Fig. 2), bei $t = -200°$ C dagegen den Elastizitätsmodul E_0 (ungefähr gleich 10^{11} Dyn/cm², Kurventeil I in Fig. 2), und wir müssen nur bedenken, daß beim gradweisen Abkühlen der Übergang aus dem ideal kautschukelastischen Zustand (Elastizitätsmodul E_{k_0}) zum glasharten Zustand (Elastizitätsmodul E_0) nicht sprungweise, sondern allmählich erfolgt (Kurventeil II in Fig. 2). Bei den Zwischentemperaturen werden also Elastizitätsmodule auftreten, welche kleiner als E_0, aber größer als E_{k_0} sind. Solche Elastizitätsmodule können nach dem oben Gesagten nicht mehr als ideale Kautschukelastizität (nicht mehr durch den Wahrscheinlichkeitseffekt allein) gedeutet werden. Trotzdem sind diese Elastizitätsmodule beispielsweise 1000mal kleiner als E_0, und diese Zwischenzustände können daher noch als hochelastisch angesehen werden.

Das Auftreten dieser Art von Hochelastizität ist nun leicht zu deuten: Im idealen kautschukelastischen Zustande (Kurventeil III)

sind ja alle **Mikrorelaxationszeiten** verschwindend klein, im erhärteten Zustande (bei sehr tiefer Temperatur, Kurventeil I) dagegen alle unendlich groß. Im Zwischenzustand wird ein Teil der Zusammenhaltsmechanismen noch eine kleine Relaxationszeit behalten haben, während die Relaxationszeit für einen anderen Teil der Zusammenhaltsmechanismen bereits groß gegenüber der Versuchsdauer geworden ist.

Daß solche Unterschiede auftreten werden, können wir uns in der folgenden Weise leicht klar machen: Wenn wir ein Kautschukstück in bestimmter Richtung dehnen, so werden Teile eines hervorgehobenen Fadenmoleküls, welche zufällig in der Dehnungsrichtung verlaufen, gestreckt, also in bezug auf die Valenzwinkelung und damit energetisch beansprucht werden. Wenn beim idealen Kautschuk die kleinen Bewegungen der Fadenteile so rasch erfolgen, daß diese Beanspruchungen ausgeglichen werden, indem die an das betrachtete Fadenstück angrenzenden Fadenteile nachrutschen, so ist einzusehen, daß bei etwas tieferer Temperatur und weniger großer Bewegungsmöglichkeit der Fadenteile dieser Ausgleich unvollkommen wird bzw. daß er eine größere Relaxationszeit erhält. Gleichzeitig damit, daß das Nachrutschen von Fadenteilen langsam erfolgt, kann die Relaxationszeit für andere Zusammenhaltsmechanismen, beispielsweise für die Abstandsänderung benachbarter Atome, welche verschiedenen Ketten angehören, noch kurz sein. Das Auftreten von Elastizitätsmodulen, welche zwischen den Werten der idealen Kautschukelastizität und dem Werte des harten Körpers liegen, ist dann dadurch zu deuten, daß nur die den kleinsten Relaxationszeiten entsprechenden Anteile des Elastizitätsmoduls bei der üblichen (nicht unendlich raschen) Messung gemäß Gleichung (27) ausgeschaltet sind.

In Verallgemeinerung dieses Befundes können wir sagen, daß Hochelastizität immer dann auftritt, wenn ein Teil der den Zusammenhalt der Substanz bewirkenden Bindungsmechanismen extrem kleine Relaxationszeiten besitzt, während andere Zusammenhaltsmechanismen in derselben Substanz bei derselben Temperatur große Relaxationszeiten besitzen.

Im allgemeinen Falle wird der auf der Konstellationsisomerie beruhende Zusammenhaltsmechanismus nicht der einzige sein, welcher eine große Relaxationszeit besitzt; vielmehr werden meistens auch andere Zusammenhaltsmechanismen, welche auf energetischer Betätigung von Haupt- oder Nebenvalenzen beruhen, große Relaxationszeiten haben und sich am Zustandekommen des Elastizitätsmoduls der weichen Substanzen beteiligen. Eine Aussage, wonach Hochelastizität immer und ausschließlich durch den Wahrscheinlichkeitseffekt (ideale Kautschukelastizität)

zu deuten sei, würde also unrichtig sein. Ebenso ist hervorzuheben, daß nicht nur Substanzen, welche aus Fadenmolekülen aufgebaut sind, sondern auch Substanzen mit Netzstruktur zu Hochelastizität Anlaß geben können[1]).

Auch die Hochelastizität, welche wir an vielen Gelen, beispielsweise an einem Gelatinegel oder an einem Baumwollgelb-Gel beobachten, ist auf Grund der vorstehenden allgemeinen Betrachtung leicht zu verstehen. Bei einem Gelatinegel ist es beispielsweise klar, daß die sämtlichen auf das Lösungsmittel zurückgehenden Zusammenhaltsmechanismen extrem kleine Relaxationszeiten haben und daß der Zusammenhaltsmechanismus, dessen Relaxationszeit groß ist, die gegenseitige auf Haupt- oder Nebenvalenz beruhende Bindung zwischen den Gelteilchen ist. Es ist demnach wahrscheinlich, daß bereits das Gelatinegel ein Beispiel für eine hochelastische Substanz ist, bei welcher der den Elastizitätsmodul liefernde, mit großer Relaxationszeit ausgestattete Zusammenhaltsmechanismus auf dem energetischen Verhalten der vorhandenen Bindungen und nicht, wie beim idealen Kautschuk, auf der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Molekülkonstellationen beruht. Auf jeden Fall aber rührt auch beim Gelatinegel die Hochelastizität, d. h. die leichte Dehnbarkeit, davon her, daß nur ein ganz kleiner Teil der Zusammenhaltsmechanismen der Substanz eine große Relaxationszeit besitzt.

Während es beim Gelatine- oder Baumwollgelb-Gel einigermaßen klar ist, bei welchen Zusammenhaltsmechanismen die großen und bei welchen die kleinen Relaxationszeiten zu suchen sind, ist der Entscheid bei anderen hochmolekularen Stoffen, bei Harzen usw., nicht so leicht zu treffen. Maßgebend und gemeinsam für alle hochelastischen Substanzen bleibt aber die bereits vorhin gemachte Feststellung: Die Hochelastizität ist dadurch zu deuten, daß nur ein kleiner Teil der Zusammenhaltsmechanismen eine große Relaxationszeit besitzt, und der praktisch festgestellte Elastizitätsmodul ist die Summe der Teilelastizitätsmodule, deren Relaxationszeit größer als die für die Erzeugung der Dehnung und Messung der Spannung benötigte Zeit ist.

Die ideale Kautschukelastizität ist ein Spezialfall der Hochelastizität, weil dort nur ein einziger Bindungsmechanismus (die Konstellation der Moleküle) eine große Relaxationszeit besitzt.

[1]) W. Kuhn, loc. cit., siehe ebenso R. Houwink, loc. cit.

Nach Abschluß dieser Betrachtung über die Hochelastizität wollen wir uns nachstehend noch mit einigen Erscheinungen befassen, welche sich aus der Vielheit der Bindungsmechanismen und Relaxationszeiten bei hochmolekularen Substanzen ergeben.

f) Viscosität und Elastizität bei hochpolymeren Verbindungen.

Um das viscose Verhalten hochpolymerer Stoffe zu diskutieren, wollen wir eine Substanz voraussetzen, bei welcher keine Bindungsmechanismen mit unendlich großer Relaxationszeit vorkommen.

Um den Anschluß an die unmittelbar vorstehenden Betrachtungen zu haben, wollen wir uns aber vorstellen, daß in der vorgegebenen Substanz wiederum sämtliche Bindungsmechanismen mit Ausnahme eines einzigen sehr kleine Relaxationszeiten besitzen, und daß nur ein letzter Bindungsmechanismus (Index k) eine Relaxationszeit λ_k von beispielsweise 1 Minute besitze. Mit gewisser Annäherung können wir diesen Fall durch Erwärmung von Kautschuk verwirklichen (Kurventeil IV der Fig. 2). (In Wirklichkeit würde eigentlich an Stelle eines λ_k-Wertes eine Gruppe von solchen zu setzen sein.) Den zu diesem Bindungsmechanismus gehörigen Teilelastizitätsmodul E_{k0} können wir feststellen, indem wir eine elastische Spannung innerhalb einer gegenüber λ_k sehr kurzen Zeit erzeugen und messen. Daß wir das tun können, erkennen wir aus Gleichung (27), wenn wir dort t sehr viel kleiner als λ_k, aber sehr viel größer als die übrigen vorkommenden λ-Werte machen.

Unterwerfen wir dieselbe Substanz, bei welcher wir, wie eben angegeben, durch rasche Messung von Dehnung und Spannung die Größe E_{k0} (und anschließend daran λ_k) bestimmt haben, einer langsamen Dehnung, so wird die Substanz fließen. Ein stationärer Zustand wird erreicht sein, wenn die Fließdauer wesentlich größer als die größte der vorkommenden Relaxationszeiten, also größer als λ_k geworden ist[1]). Nach Erreichung des stationären Zustandes muß dann nach Gleichung (20) gelten:

$$\eta = \frac{1}{2}\,\frac{1}{1+\mu}\cdot[E_{10}\lambda_1 + E_{20}\lambda_2 + E_{30}\lambda_3 + \cdots E_{k0}\lambda_k]. \qquad (20)$$

Wir sehen, worauf wir schon S. 14 aufmerksam machten, daß für die Größe der Viscosität nicht nur der Elastizitätsmodul E_{k0} und die

[1]) Über die Anfangsphase des Fließvorganges bis zur Erreichung des stationären Zustandes sind Betrachtungen insbesondere von K. UMSTÄTTER angestellt worden (Kolloid-Z. **70** (1935) 174).

Relaxationszeit λ_k maßgebend sind, daß vielmehr die sämtlichen übrigen Elastizitätsmodule und Relaxationszeiten ebenfalls für die Viscosität von Bedeutung sind. Nehmen wir nun einmal an, daß eine Viscosität von der Größe 10^5 Poisen beobachtet werde. Wie wir S. 22 sahen, ist es durchaus möglich, daß ein solcher Wert praktisch genommen ausschließlich von Bindungsmechanismen herrührt, welche eine Relaxationszeit von etwa 10^{-6} Sekunden haben, also von Bindungsmechanismen, welche bei der Bestimmung der elastischen Eigenschaften (Bestimmung von E_{k_0}) völlig ausgeschaltet waren. In einem solchen Falle ist es gänzlich hoffnungslos, aus dem gemessenen E_{k_0} und dem gemessenen λ_k nach der MAXWELLschen Formel (17) auf die Viscosität schließen zu wollen. Die S. 10 erwähnten, zum Teil sehr starken Abweichungen der nach Formel (17) berechneten Viscositäten von den beobachteten dürften durch diese Überlegung völlig geklärt sein.

Eine aus der Beziehung (20) hervorgehende abgekürzte Beziehung

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{1}{1+\mu} \cdot E_{k_0} \lambda_k \tag{30}$$

gilt nur dann, wenn die den kurzen Relaxationszeiten entsprechenden Teilviscositäten insgesamt wesentlich kleiner sind als die der einen großen Relaxationszeit λ_k entsprechende Teilviscosität. Ein Gesetz, wonach $E_{k_0} \lambda_k$ immer sehr viel größer sei als $E_{10} \lambda_1 + E_{20} \lambda_2 + E_{30} \lambda_3 + \ldots$ existiert aber nicht.

Nur in speziellen Fällen, insbesondere bei kautschukartigen Substanzen werden, wir eine annähernde Gültigkeit der Beziehung (30) erwarten können. Beim idealen Kautschuk haben wir ja gesehen, daß λ_k praktisch genommen unendlich groß war, während die sämtlichen übrigen λ-Werte sehr klein waren. Erwärmen wir eine solche Substanz so hoch, daß λ_k von dem Werte unendlich auf den Wert beispielsweise $\lambda_k = 1$ Minute herabsinkt, so werden die übrigen λ-Werte nochmals um einige Größenordnungen abnehmen, und es ist dann möglich, daß tatsächlich $E_{10} \lambda_1 + E_{20} \lambda_2 + \ldots$ wesentlich kleiner als $E_{k_0} \lambda_k$ wird. Nur in diesem Falle gilt die Beziehung (30).

Die Kleinheit von $E_{10} \lambda_1 + E_{20} \lambda_2 + \ldots$ können wir in diesem Falle auch folgendermaßen begreiflich machen: Wenn in der kautschukähnlichen Substanz die Mikro-BROWNschen Bewegungen wirklich frei sind, so werden die ihnen entsprechenden Viscositätsbeiträge von derselben Größenordnung sein wie die Viscosität, welche wir an der entsprechenden flüssigen niedrigmolekularen Substanz beobachten. Für

die Mikro-BROWNschen Bewegungen in der niedrigmolekularen flüssigen Substanz dürfen wir nämlich ähnliche Relaxationszeiten und E_{i_0}-Werte erwarten wie für die Mikro-BROWNschen Bewegungen in der hochpolymeren Substanz. Da aber die niedrigmolekularen flüssigen Substanzen im allgemeinen sehr kleine Viscositäten besitzen, so bedeutet das tatsächlich, daß auch in der hochmolekularen Substanz der Beitrag der genannten Gruppe zur Gesamtviscosität klein sein wird. Es ist klar, daß wir umgekehrt durch eine probeweise Anwendung der Gleichung (30) darüber entscheiden können, ob in einer vorgegebenen Substanz eine Trennung der vorkommenden Relaxationszeiten in eine Gruppe mit wirklich außerordentlich kleinen λ-Werten und eine Gruppe mit großen λ-Werten tatsächlich vorliegt. Die Unterlagen, welche zu einer solchen Prüfung notwendig sind, liegen, wenigstens mit einiger Genauigkeit, im Falle von Polystyrolglas vor. Bei einem Polystyrolglase vom Molekulargewicht 63000 werden nämlich von E. JENCKEL und K. UEBERREITER[1]) folgende Daten mitgeteilt:

Bei einer Temperatur von ungefähr 95° C ist bei konstanter Belastung eines Polystyrolfadens ein stetiges Fließen zu beobachten. Wenn wir nach einer Fließdauer von beispielsweise 12 Minuten die das Fließen veranlassende Kraft plötzlich entfernen, so beobachten wir eine teilweise Rückfederung; sie macht ungefähr 25% aus von der während des 12 Minuten dauernden Fließens erreichten Längenänderung. Das zeigt uns, daß für die Gruppe der großen λ-Werte ein mittlerer Zahlenwert von ungefähr 3 Minuten in Frage kommt. Offenbar waren nämlich am Ende des 12 Minuten dauernden Fließvorganges die erst in den letzten 3 Minuten erzeugten Spannungen noch nicht abgeklungen.

Aus dem Ausmaße der Rückfederung und der zur Erzwingung der Deformation angewandten Kraft wird von den genannten Autoren andererseits ein E_{k_0}-Wert von 60 kg/mm² oder $6 \cdot 10^9$ Dyn/cm² berechnet.

Aus der mittleren Relaxationszeit und dem zugehörigen E_{k_0}-Wert, und wenn wir $\mu = 0.3$ setzen, erhalten wir jetzt [gemäß Gleichung (30)] als Beitrag des mit $\lambda_k = 180$ Sekunden ausgestatteten Bindungsmechanismus zur Viscosität

$$\eta_k = 0.385 \cdot E_{k_0} \cdot \lambda_k = 4.2 \cdot 10^{11}.$$

Von den genannten Autoren ist das Fließvermögen für dieselbe Sub-

[1]) E. JENCKEL und K. UEBERREITER, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 361.

stanz auch unmittelbar gemessen worden. Sie finden für die genannte Temperatur das Fließvermögen $F \approx 10^{-2}$ und hieraus

$$\eta = 0{\cdot}6 \cdot 10^{10} \frac{1}{F} = 6 \cdot 10^{11}.$$

Beim Vergleich der berechneten und gefundenen η-Werte haben wir zu berücksichtigen, daß wir mit Mittelwerten von λ_k und zugehörigem E_{k_0} gerechnet haben und daß sowohl der λ_k- wie der E_{k_0}-Mittelwert durch ziemlich rohe Schätzung gewonnen ist. In Anbetracht dieser Tatsachen muß die Übereinstimmung als recht gut angesehen werden. Immerhin ist es vielleicht kein Zufall, daß der aus E_{k_0} und λ_k berechnete Viscositätswert hinter dem beobachteten zurückbleibt. Ein Überschuß des beobachteten η-Wertes über den nach Gleichung (30) berechneten Wert wäre, wie im Anschluß an Gleichung (20) besprochen wurde, zu deuten als Beitrag der mit sehr kleiner Relaxationszeit behafteten Bindungsmechanismen zur Gesamtviscosität.

Es ist klar, daß für eine genauere Behandlung des Beispiels die Unterteilung der vorkommenden Relaxationszeiten in eine Gruppe mit sehr kleinen λ-Werten und einem einzigen großen λ_k-Wert nicht ausreichen wird und daß die genaue Analyse des elastischen und viscosen Verhaltens der Substanz eine Verfeinerung dieser Unterteilung sowie auch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der E_{i_0}-Werte und der λ_i-Werte in sich schließen muß.

g) Teilweise elastische Rückfederung bei Auftreten einer Mehrzahl von ziemlich, doch nicht unendlich großen Relaxationszeiten.

Zum Abschluß der Betrachtung sei schließlich noch ein Beispiel angeführt, welches für die Deutung der Eigenschaften vieler hochmolekularer Stoffe wichtig sein dürfte. Es ist das Auftreten von mehreren verhältnismäßig großen Relaxationszeiten neben einer Gruppe von außerordentlich kleinen Relaxationszeiten. Zur Vereinfachung der Übersicht wollen wir annehmen, daß außer den Bindungsmechanismen mit sehr kleiner Relaxationszeit zwei Mechanismen mit den Teilelastizitätsmodulen E_{k_0} und E_{l_0} und den Relaxationszeiten λ_k und λ_l vorliegen. λ_k möge gleich 60 Sekunden, $\lambda_l = 600$ Sekunden sein. Wenn wir Dehnung und Spannungsmessung innerhalb beispielsweise 1 Sekunde ausführen, messen wir praktisch genommen die Summe $E_{k_0} + E_{l_0}$; der Spannungsanteil von Mechanismus k fällt dann innerhalb λ_k, der andere innerhalb λ_l-Sekunden auf den e-ten Teil ab. Von den Effekten, welche aus dem gleichzeitigen Vorhandensein der beiden Bindungsmechanismen entspringen, wollen wir ins-

besondere das Verhalten betrachten, welches wir beobachten werden, wenn wir die Substanz zunächst langsam dehnen, dann aber plötzlich sich selbst überlassen:

Lassen wir zunächst während einiger Stunden eine konstante Kraft einwirken, so beobachten wir ein kontinuierliches Fließen. Entfernen wir sodann die äußere Kraft, so stellen wir fest: Von den Mechanismen mit sehr kleiner Relaxationszeit sind keine zusammenziehenden Kräfte da. Dagegen finden sich Spannungen von den Mechanismen k und l, nämlich ungefähr die Spannungen, welche am Mechanismus k in den letzten 60 Sekunden und am Mechanismus l in den letzten 600 Sekunden erzeugt worden sind. Beim Entfernen der äußeren Kraft werden infolgedessen die beiden Mechanismen (k und l) eine Zusammenziehung anstreben. Hinsichtlich des Mechanismus k ist aber schon zehnmal früher als hinsichtlich des Mechanismus l Spannungsfreiheit eingetreten. (Denn der Spannungszustand des Mechanismus k geht auf 0 zurück, wenn die von der äußeren Kraft in den letzten 60 Sekunden bewirkte Längenänderung durch die Zusammenziehung rückgängig gemacht ist; hinsichtlich des Mechanismus l ist aber bei diesem Zustande noch 90% der ursprünglich vorhandenen Spannung zurückgeblieben.) Infolgedessen wird das Stück sich zuerst unter gleichsinniger Wirkung der Mechanismen k und l zusammenziehen, sodann *unter Wirkung des Mechanismus l entgegen der Wirkung des Mechanismus k*. Während der weiteren Zusammenziehung unter Wirkung des Mechanismus l entgegen der Wirkung des Mechanismus k klingt sowohl die Spannung, die von l herrührt, wie die hemmende Gegenspannung, die von k herrührt, ab, die Gegenspannung, die von k herrührt, mit der kleineren Relaxationszeit λ_k. Für den letzten Teil des Zusammenziehungsvorganges spielt, wie man sich auf Grund alles bisher Gesagten leicht überlegt, der Mechanismus λ_k ganz einfach die Rolle einer Viscosität. *Wir entnehmen daraus die merkwürdige und wichtige Tatsache, daß ein und derselbe Zusammenhaltsmechanismus der Substanz (Mechanismus mit Index k) schon bei dem einfachen Vorgang der teilweisen Rückfederung eines gedehnten Stückes zuerst die Rolle einer gespannten Feder, nachher im selben Vorgange die Rolle eines Reibungswiderstandes übernimmt.*

Die Tatsache, daß die Rückfederung im Anfange des Zusammenziehungsvorganges rasch, später langsam und schließlich asymptotisch

verläuft, ist an vielen Beispielen (auch an dem oben erwähnten Polystyrol) beobachtet worden. Ich glaube nicht, daß sie, wie es gelegentlich versucht worden ist, unter Zugrundelegung *einer* Relaxationszeit, mit *einem* entsprechend verwickelten Relaxationsmechanismus gedeutet werden soll, sondern daß sie eine Folge des Vorliegens *mehrerer, mit verschiedenen Relaxationszeiten* behafteter Bindungsmechanismen ist.

Es ist im weiteren klar, daß die vorhin angedeuteten qualitativen Zusammenhänge unschwer auch quantitativ erfaßt werden können und daß sich durch die quantitative Untersuchung solcher Effekte mannigfaltige Möglichkeiten bieten werden, um das λ_i- und E_{i0}-Spektrum der in den Substanzen vorkommenden Bindungsmechanismen festzustellen.

Außerdem sei noch darauf hingewiesen, daß die Betrachtungen ergänzt werden können durch Hinzunahme einer *Fließgrenze* für die einzelnen Bindungsmechanismen, d. h. durch die Aussage, daß eine Relaxation erst einsetzt, wenn die Spannungsbeanspruchung eines bestimmten Bindungsmechanismus einen Schwellenwert überschritten hat. Außerdem ist die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die Proportionalität zwischen Spannung und Dehnung bei einem vorgegebenen Bindungsmechanismus nicht streng erfüllt ist, daß vielmehr, insbesondere bei starken Dehnungsgraden oder raschem Fließen, Abweichungen von der Proportionalität eintreten. Die Abweichungen können sowohl in einer Verfestigung wie in einer Abschwächung (Abreißen!) der von dem Bindungsmechanismus herrührenden Federkraft bestehen. Betrachtungen solcher Art sind von verschiedenen Autoren für den Fall des Vorliegens *eines* Bindungsmechanismus schon durchgeführt worden[1]). Solche Betrachtungen werden sicher in vielen Fällen völlig zu Recht bestehen.

Im ganzen jedoch glaube ich, daß die vorstehende Übersicht mit Überzeugung den *Eindruck entstehen läßt, daß insbesondere auf dem Gebiet der Hochmolekularen die Eigenschaften der Substanzen aus dem Nebeneinandervorkommen vieler voneinander unabhängiger Zusammenhaltsmechanismen mit weit verschiedenen Relaxationszeiten verstanden werden müssen.*

---

[1]) Vgl. Zusammenfassungen bei R. Houwink. loc. cit., sowie J. M. Burgers, loc. cit.

Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren.

I. Die Lichtabsorption aromatischer Nitroverbindungen.

Von

G. Kortüm.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 11. 38.)

Die Zuordnung bestimmter Elektronenbanden zu bestimmten Bindungen oder Gruppen innerhalb eines Moleküls („Chromophoren") ist für die chemische Konstitutionsforschung ebenso wie für analytische Zwecke von besonderer Wichtigkeit. Sie ist in vielen Fällen nur schwer durchführbar, weil die zu untersuchenden Substanzen im Dampfzustand sehr komplizierte Spektren besitzen oder auch sich überhaupt nicht untersuchen lassen, etwa wegen zu geringen Dampfdruckes bei Temperaturen, bei denen noch keine angeregten Elektronenzustände vorkommen, oder wenn es sich um Ionen handelt oder wenn sich die Moleküle beim Übergang in den Dampfzustand verändern. Man ist in solchen Fällen auf die Untersuchung von Lösungsspektren angewiesen, und die Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden zu bestimmten Atomgruppierungen oder Bindungen beruht im wesentlichen auf Analogieschlüssen. Die auf Grund der neuen Quantentheorie entstandene Unterscheidung zwischen zwei Arten von Elektronenzuständen im unangeregten Molekül und damit zwischen zwei Arten der unpolaren Bindung hat nun in einer Reihe von Fällen wenigstens zu einem qualitativen Verständnis des Zusammenhanges zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution geführt, soweit ein solcher Zusammenhang überhaupt erwartet werden kann. Sie kann deshalb als Ausgangspunkt einer späteren Theorie der Farbe angesehen werden. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, zunächst an Hand einfacher Beispiele aromatischer Nitroverbindungen zu prüfen, wie weit die experimentellen Ergebnisse sorgfältiger Absorptionsmessungen sich durch die neu entwickelten Vorstellungen darstellen und verständlich machen lassen.

1. Konstitution und Farbe.

Aus den zahlreichen Versuchen, empirische Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe chemischer und besonders organischer Verbindungen aufzustellen und daraus Schlüsse über die Bindungsverhältnisse solcher Moleküle zu ziehen, hat sich in den letzten Jahren auf Grund der neu gewonnenen physikalischen Erkenntnisse über das Wesen chemischer Bindungen eine Reihe von Vorstellungen entwickelt, die als Ausgangspunkt einer umfassenderen Farbtheorie gelten können. Hierher gehört vor allem die Erkenntnis, daß für die Lichtabsorption einer Verbindung nicht nur der (unangeregte) Grundzustand und damit die Konstitution eine Rolle spielt, sondern in gleichem Maß auch die

angeregten Zustände des Moleküls, da ja die Frequenz der absorbierten Strahlung der Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand entspricht. Da nun die den Chemiker hauptsächlich interessierende Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich durch eine Elektronenanregung verursacht wird, und da die Elektronenverteilung nicht nur des Grundzustandes, sondern auch der angeregten Zustände eines Moleküls durch eine konstitutive Änderung, etwa die Einführung eines Substituenten, beeinflußt wird und dabei in verschiedener Weise verändert werden kann, so wird häufig ein direkter Zusammenhang zwischen Konstitution (Grundzustand) und Lichtabsorption gar nicht auftreten können. Darauf dürfte es wenigstens zum Teil beruhen, daß gewisse empirische Regeln über die Beeinflussung der Absorption durch Einführung verschieden polarer Substituenten in das Molekül oder durch verschiedene Lösungsmittel so häufig Ausnahmen erfahren.

Die schon sehr frühzeitig gemachte und zur Aufstellung des „Chromophor"-Begriffes führende Beobachtung, daß nur ungesättigte Verbindungen zu Absorption im Sichtbaren Anlaß geben, hat ebenfalls erst in den letzten Jahren durch die neue Quantentheorie ihre physikalische Deutung erfahren[1]). Man hat danach zwischen zwei Arten von Elektronenzuständen oder (weniger richtig) zwischen zwei Arten von Bindungselektronen zu unterscheiden, die sich durch ihre Eigenfunktion und damit durch ihre Ladungsverteilung unterscheiden: Je zwei Elektronen erster Art (s-Elektronen) mit rotationssymmetrischer Ladungsverteilung um die Bindungsrichtung vermitteln die Einfachbindung (σ-Bindung), je zwei Elektronen zweiter Art (p-Elektronen) mit unsymmetrischer Ladungsverteilung um die Bindungsrichtung sind außerdem am Zustandekommen der Doppelbindung beteiligt (π-Bindung). Die Elektronen zweiter Art sind infolge ihrer andersartigen Ladungsverteilung lockerer gebunden, deshalb leichter anregbar und geben zur Absorption bei längeren Wellen Anlaß als die Elektronen erster Art. Da alle ungesättigten Moleküle (solche mit Doppelbindungen, Radikale usw.) Elektronen zweiter Art enthalten[2]), wird ihre Absorption im langwelligen Spektralbereich verständlich.

[1]) Vgl. E. Hückel, Z. Physik **70** (1931) 204. L. Pauling, J. chem. Physics **1** (1933) 280 und spätere Arbeiten. Zusammenfassende Darstellung und Literaturangaben bei E. Hückel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 752, 827. [2]) Dies gilt für den Fall, daß die Moleküle eben gebaut sind, da sonst zwischen s- und p-Elektronen nicht unterschieden werden kann.

Die zur Beschreibung der Wechselwirkung zweier p-Elektronen (z. B. in einer Äthylenbindung) entwickelten Näherungsverfahren führen zu dem Ergebnis, daß es zwei Zustände verschiedener Energie gibt, die durch die verschiedene Orientierung der Spins der p-Elektronen charakterisiert sind: Dem Grundzustand des Moleküls mit negativer Wechselwirkungsenergie entsprechen antiparallele Spins, dem angeregten Zustand mit positiver Wechselwirkungsenergie parallele Spins der beiden Elektronen. Beiden Zuständen können bestimmte „Valenzstrukturen" zugeordnet werden, die unter Benutzung der üblichen chemischen Formulierung in folgender Weise[1]) dargestellt werden können[2]):

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>C=C<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\dot{C}-\dot{C}<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

Grundzustand; Spins ↑↓ Angeregter Zustand; Spins ↓↓

Wendet man das Verfahren auf mehratomige ungesättigte Verbindungen, insbesondere auf aromatische Systeme an, so gelangt man zu einem ähnlichen Ergebnis mit dem Unterschied, daß die Zahl der sich errechnenden Elektronenzustände bestimmter Energie nicht mehr mit der Zahl der möglichen „Valenzstrukturen" übereinstimmt, sondern je nach Größe des ungesättigten (konjugierten) Systems wesentlich kleiner ist. An jedem energetisch definierten Zustand des Moleküls sind also mehrere „Strukturen" beteiligt, die sich durch ihre Elektronenverteilung unterscheiden und deren Zahl mit der Größe des ungesättigten Systems wächst. Als chemische Symbole für solche Grenzstrukturen z. B. des Benzols sind die bekannten Formulierungen nach Kekulé, Dewar, Ladenburg usw. anzusehen. Das bedeutet, daß sich ein Zustand bestimmter Energie des Moleküls nicht mehr durch eine einzige chemische Formel, sondern nur durch eine Überlagerung der verschiedenen möglichen Grenzstrukturen darstellen läßt, wobei die (prozentuale) Beteiligung dieser Strukturen für jeden Zustand eine andere ist. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem zuerst

---

[1]) Ein bindendes (s- oder p-Elektronenpaar) soll im folgenden stets durch einen Valenzstrich, ungepaarte Elektronen oder freie Elektronenpaare sollen durch Punkte symbolisiert werden. [2]) Außerdem liefert das eine der genannten Näherungsverfahren noch sogenannte polare Strukturen, die gerade für angeregte Molekülzustände von Bedeutung sein können. Für den Fall des Äthylens lassen sich diese durch folgende Strukturen darstellen:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\overset{(+)}{C}-\underset{..}{\overset{(-)}{C}}<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\underset{..}{\overset{(-)}{C}}-\overset{(+)}{C}<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

von ARNDT[1]) aufgestellten und von zahlreichen anderen Autoren[2]) verwendeten Begriff der „elektromeren" oder „mesomeren" Strukturen, der für eine ganze Reihe von Problemen in der Chemie eine wachsende Bedeutung erlangt hat[2]).

Für das Problem des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Farbe spielen diese Überlegungen insofern eine besondere Rolle, als angenommen wird, daß die Einwirkung von Substituenten auf ungesättigte Systeme sich nicht, wie früher gewöhnlich angenommen wurde, auf einen je nach der Polarität des Substituenten verschieden stark induzierenden Effekt beschränkt, sondern daß der Substituent an der Mesomerie des ungesättigten Systems teilnehmen kann, wenn er entweder einsame (nicht an einer Bindung beteiligte) Elektronenpaare besitzt, wie z. B. die $-NH_2$- oder $-OH$-Gruppe, oder wenn er „aufrichtbare Doppelbindungen", d. h. Oktettlücken besitzt, wie z. B. die $-CO$- oder $-NO_2$-Gruppe[3]). Auf dieser Beteiligung an der Mesomerie soll in erster Linie die sogenannte „auxochrome" Wirkung von Substituenten beruhen. Daneben existiert der obenerwähnte induzierende Effekt des Substituenten, der seinerseits wieder von einzelnen Autoren in eine allgemeine, durch den Raum wirkende Feldwirkung und eine alternierend induktive Wirkung unterteilt wird, die eine von C-Atom zu C-Atom eines ungesättigten Systems variierende Ladungsdichte der Elektronen zweiter Art hervorrufen soll und somit ein Analogon zu der VORLÄNDERschen Theorie der alternierenden Polaritäten bildet[4]). Da diese verschiedenen Annahmen sich zum Teil widersprechen und bisher keinesfalls experimentell bewiesen werden konnten, ist mit Recht darauf hingewiesen worden[5]), daß von einer schematischen Darstellung von Ladungsverschiebungen innerhalb des Moleküls solange abzusehen ist, als sie nicht mittels Dipolmomentmessungen direkt begründet werden kann[6]).

---

[1]) F. ARNDT, E. SCHOLZ und P. NACHTWEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1903. [2]) Vgl. vor allem die zusammenfassende Darstellung von B. EISTERT, Tautomerie und Mesomerie, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **40** (1938) und die dort angegebene Literatur. [3]) Im Fall eben gebauter Moleküle sind auch die „einsamen" Elektronenpaare organisch gebundener, mit einer $C=C$-Bindung in Konjugation stehender Atome wie O und N als Elektronen zweiter Art zu behandeln. [4]) Vgl. dazu E. HÜCKEL, Z. Physik **72** (1931) 310. G. W. WHELAND und L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2086. F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 193. E. HÜCKEL, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 163. Z. Elektrochem. **43** (1937) 842. [5]) E. HÜCKEL, loc. cit. [6]) Vgl. dazu die ziemlich willkürlich erscheinenden Ladungsverteilungen in Benzolderivaten,

Wie aus diesen wenigen Andeutungen hervorgeht, kann von einer quantitativen Theorie für den Zusammenhang zwischen Konstitution und Lichtabsorption noch keineswegs gesprochen werden[1]) und man ist vorerst noch auf eine wesentliche Erweiterung sorgfältiger und systematischer experimenteller Untersuchungen angewiesen, um zu einem tieferen Verständnis dieses Zusammenhanges zu gelangen. Von diesem Gesichtspunkt aus wurde eine Reihe von Absorptionsmessungen an einfachen aromatischen Nitroverbindungen vorgenommen, die im folgenden mitgeteilt und im Hinblick auf die genannten Farbtheorien diskutiert werden sollen. Nitroverbindungen erschienen für diesen Zweck besonders geeignet, weil sie einerseits bereits in früheren Untersuchungen gegenüber anders substituierten Derivaten des Benzols auffallende Abweichungen von gewissen empirischen Regeln gezeigt haben, andererseits aber die Nitrogruppe zu den Substituenten gehört, für die eine Beteiligung an der Mesomerie ungesättigter Systeme möglich ist und für die selbst eine Reihe mesomerer Strukturen diskutiert worden ist.

2. Frühere Untersuchungen.

Quantitative Absorptionsmessungen an Nitroverbindungen beschränken sich fast ausschließlich auf Benzolderivate. Hier sind zunächst die Untersuchungen von K. L. Wolf und W. Herold[2]) zu nennen, die gleichzeitig mit zahlreichen Messungen an verschiedenen anderen mono- und disubstituierten Benzolderivaten ausgeführt wurden. Dabei zeigte sich, daß bei Einführung der Nitrogruppe im Gegensatz zu anderen Substituenten eine der ersten Benzolbande nach Seiten längerer Wellen vorgelagerte breite Bande auftritt, die von der Benzolbande überlagert ist, so daß die Lage ihres Maximums nicht angegeben werden kann. Die Frage, ob diese auch schon von Scheibe[3]) und anderen Autoren beim Nitrobenzol beobachtete Bande der Nitrogruppe oder dem Benzolkern zuzuordnen ist, ist häufig diskutiert, bisher aber nicht sicher zugunsten der einen oder anderen Auffassung entschieden worden. Auffallend ist ferner, daß die Kern-

---

wie sie von D. Radulescu und V. Alexa (Bull. Soc. chim. Roum. **17** (1935) 69) zur Deutung von Absorptionsspektren angenommen werden.

[1]) Ansätze dazu siehe bei A. L. Sklar, J. chem. Physics **5** (1937) 669; Th. Förster, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 287.

[2]) K. L. Wolf und W. Herold, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 201. K. Petry, Diss. Würzburg 1931.

[3]) G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2617.

schwingungsfeinstruktur der ersten Benzolbande durch die Einführung der Nitro- und auch der Aminogruppe vollkommen verschwindet, und zwar auch in unpolaren Lösungsmitteln, während sie bei den übrigen monosubstituierten Benzolderivaten wenigstens in Heptanlösung stets mehr oder minder gut ausgeprägt erhalten bleibt.

Wesentlich stärkere Änderungen des Absorptionsspektrums treten auf, wenn man Nitro- und Aminogruppe oder Nitro- und Hydroxylgruppe gleichzeitig in den Benzolkern einführt, wobei noch zwischen den Spektren der undissoziierten Moleküle und des Kations bzw. Anions unterschieden werden muß. Die Nitraniline und Nitrophenole sind denn auch häufig Gegenstand umfangreicher Absorptionsmessungen gewesen. Hier sind vor allem die Untersuchungen von EISENBRAND und v. HALBAN[1]) über eine Reihe von Mono- und Dinitrophenolen sowie über die Pikrinsäure in verschiedenen Lösungsmitteln zu nennen. Diese besitzen in schwach alkalischer wässeriger Lösung, d. h. als Anionen vorliegend, sämtlich eine intensive im Sichtbaren und nahen Ultraviolett liegende Bande ($3 < \log \varepsilon_{max} < 4{\cdot}5$; $530\,m\mu < \lambda_{max} < 450\,m\mu$), die von den Autoren der Nitrogruppe zugeschrieben wird. Dabei hängt sowohl die Übergangswahrscheinlichkeit für die der Bande entsprechende Elektronenanregung wie auch die Anregungsenergie selbst von der Stellung der Substituenten im Benzolkern ab und ist jeweils für die Paare *o*-Nitrophenolat und 2,6-Dinitrophenolat, *m*-Nitrophenolat und 3,5-Dinitrophenolat, 2,4-Dinitrophenolat und Pikrat von ähnlicher Größe. In saurer Lösung, d. h. bei den undissoziierten Molekülen, erscheinen die Spektren in Richtung kürzerer Wellen verschoben; die längstwellige Bande wird auch hier von den Autoren der Nitrogruppe zugeordnet, so daß die Ionisierung nur mit einer starken Bandenverschiebung, nicht aber mit dem Auftreten einer neuen längerwelligen Bande verbunden sein soll.

Auch die Nitraniline unterscheiden sich vom Nitrobenzol und vom Anilin durch das Auftreten langwelliger Absorptionsbanden, die von MORTON und MACGOOKIN[2]) sowie von DEDE und ROSENBERG[3]) näher untersucht sind. Beide Autoren kommen zu dem Schluß, daß diese Banden nicht lediglich durch Verschiebung der Banden des Nitro-

[1]) J. EISENBRAND und H. v. HALBAN, Z. physik. Chem. (A) **146** (1930) 30, 101, 111 (dort auch ältere Literatur). [2]) R. A. MORTON und A. MACGOOKIN, J. chem. Soc. London **1934**, 901. [3]) L. DEDE und A. ROSENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 147.

benzols zustande kommen, sondern einer neuen Elektronenanregung entsprechen. Eine Lokalisierung dieser Anregung wird dagegen von den Autoren in verschiedener Weise versucht. Während MORTON und MACGOOKIN nicht entscheiden wollen, ob sie ebenfalls dem ungesättigten System des Benzolringes oder den $C-N$-Bindungselektronen zuzuordnen sei, wobei eine wechselseitige Beeinflussung der Substituenten und des Kerns anzunehmen ist, glauben DEDE und ROSENBERG, daß es sich um eine Einwirkung der beiden Substituenten aufeinander handelt, wobei eine innere Komplexbindung entstehen soll, analog der Molekülverbindung zwischen Anilin und Nitrobenzol. Auch für die langwellige Absorption der Nitrophenole wird eine innere Molekülverbindung durch Wechselwirkung der $-NO_2$-Gruppe mit dem O-Atom der $-OH$-Gruppe als Ursache angenommen. In saurer wässeriger Lösung geht die langwellige Absorption der Nitraniline verloren und man erhält ähnliche Spektren wie das des Nitrobenzols. Die Beobachtung, daß die NH_2-Gruppe durch Salzbildung ihren Einfluß auf das Absorptionsspektrum einbüßt, ist schon häufiger gemacht worden[1]).

Von neueren Untersuchungen ist schließlich diejenige von v. HALBAN und SZIGETI[2]) über die Absorption von 2,4-Dinitrophenol und Pikrinsäure sowie verschiedenen ihrer Salze in einer Reihe verschiedenster Lösungsmittel zu nennen. Auch in diesem Fall wird beobachtet, daß die undissoziierten Säuren im Spektralgebiet der längstwelligen Ionenbande überhaupt nicht absorbieren, daß also die undissoziierten Säuren eine Bande weniger besitzen als die Ionen, unabhängig davon, ob letztere als freie Ionen oder als assoziierte Ionenpaare vorliegen.

3. Experimentelles.

Die für die spektrographischen Aufnahmen verwendeten Stoffe waren die reinsten käuflichen Präparate und wurden in allen Fällen noch einer weiteren gründlichen Reinigung unterworfen. Anilin, Nitrobenzol, Phenol und Tetranitromethan wurden zweimal im Vakuum fraktioniert (Schliffapparatur), Nitrobenzol wurde außerdem ebenso wie Benzol noch mehrmals fraktioniert ausgefroren. Die

[1]) Vgl. z. B. J. MEISENHEIMER und O. DORNER, Liebigs Ann. Chem. **502** (1933) 156. R. WIZINGER, Organische Farbstoffe. Berlin und Bonn 1933. M. PESTEMER, T. LANGER und F. MANCHEN, Mh. Chem. **68** (1936) 326. M. PESTEMER und E. MAYER-PITSCH, Mh. Chem. **70** (1937) 104. [2]) H. v. HALBAN und B. SZIGETI, Helv. chim. Acta **20** (1937) 746.

übrigen Nitrobenzole und die Mononitrophenole wurden mehrmals aus Wasser und Äthanol umkristallisiert. Das 2,4-Dinitrophenol war das gleiche Präparat, das früher für die optische Bestimmung der Dissoziationskonstanten[1]) verwendet wurde, und war deshalb sehr rein. Das käufliche 2,6-Dinitrophenol wurde über das (mehrfach umkristallisierte) K-Salz gereinigt. Die übrigen Dinitrophenole sowie die Anisole wurden nach der Vorschrift von A. F. Holleman[2]) dargestellt und gereinigt, schließlich noch mehrmals aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert und, wo es notwendig erschien, über die Salze gereinigt. Sämtliche Präparate wurden im Hochvakuum über KOH oder $CaCl_2$ getrocknet.

Die Konzentration der Lösungen variierte je nach Intensität der Absorption zwischen 10^{-5} und 10^{-3} Mol/l. Höhere Konzentrationen wurden nach Möglichkeit vermieden. Bei der Untersuchung schwacher Säuren bzw. ihrer Salze ist zu beachten, daß man die Dissoziation bzw. die Hydrolyse so weit wie möglich durch Zusatz von starken Säuren bzw. Laugen zurückdrängt[3]). Dabei sind andererseits auch diesem Zusatz durch die möglicherweise auftretenden „Salzeffekte" Grenzen gesetzt. Es ist deshalb bei sehr schwachen Säuren wie *s*-Trinitrobenzol unmöglich, das Spektrum des Ions in wässeriger Lösung in reiner Form zu erhalten. Ebenso ist es umgekehrt unmöglich, bei stärkeren Säuren, zu denen auch schon die Dinitrophenole gehören, das Spektrum der undissoziierten Säure in reiner Form zu erhalten. Nimmt man die ionale Konzentration, bei der die Salzeffekte im allgemeinen die Genauigkeitsgrenze der spektrographischen Methode zu überschreiten beginnen, zu 10^{-1} an[4]), und verlangt man, daß der Anteil der dissoziierten bzw. hydrolysierten Form höchstens 0·1% der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes betragen soll, so ergibt sich aus dem Dissoziations- bzw. Hydrolysengleichgewicht $K_S = \frac{c_H \cdot c_{A'}}{c_{HA}}$ und $K_H = \frac{c_{HA} \cdot c_{OH'}}{c_{A'}}$ die Bedingung, daß K_S in den Grenzen zwischen 10^{-4} und 10^{-10} liegen muß, damit sich das Spektrum der undissoziierten Säure bzw. des Ions in wässe-

[1]) H. v. Halban und G. Kortüm, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 351. [2]) A. F. Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21** (1902) 432. [3]) Das gilt natürlich auch z. B. für alkoholische Lösungen und ist häufig übersehen worden. Die durch Dissoziation oder Solvolyse entstehenden Fehler können je nach der Stärke der untersuchten Säure oder Base sehr beträchtlich werden und unter Umständen auch die beste Reinigung der Präparate illusorisch machen. [4]) Vgl. G. Kortüm, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 317.

riger Lösung in reiner Form erhalten läßt. Die Forderung, daß der dissoziierte bzw. hydrolysierte Anteil 0·1 % der Gesamtkonzentration betragen darf, ist natürlich willkürlich und muß in Fällen, in denen sich das Spektrum des Ions und des undissoziierten Moleküls stark unterscheiden, noch verschärft werden. So absorbiert nach Fig. 6 z. B. das 2,4-Dinitrophenolation bei 27500 cm^{-1} etwa zehnmal so stark wie das undissoziierte Molekül. Ein Gehalt von 0·1 % der dissoziierten Form fälscht also das ε der undissoziierten Säure um 1 %, liegt also noch in der Fehlergrenze der spektrographischen Methode. Wie der Kurvenverlauf zeigt, wird aber bei 25000 cm^{-1} das Ion schon 100mal stärker absorbieren als das Molekül, so daß hier ein Gehalt des Ions von 0·1 % bereits einen Fehler von 10 % im ε des Moleküls hervorrufen würde. Da ferner auch die Salzeffekte bei optisch sehr empfindlichen Substanzen[1]) schon bei wesentlich kleinerer ionaler Konzentration als oben angenommen wurde, meßbare Störungen hervorrufen können, sind die berechneten Grenzen für K_S als optimale anzusehen, die je nach dem untersuchten Beispiel noch beträchtlich einzuengen sind.

Die Dissoziationskonstanten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Substanzen, soweit es sich um Elektrolyte handelt, liegen noch innerhalb der angegebenen Grenze mit Ausnahme der des Trinitrobenzols, dessen Absorptionskurve im langwelligen Spektralbereich deshalb etwas in Richtung größerer Ordinaten verschoben zu denken ist. Dagegen bleibt die Lage des Maximums durch die Korrektur unbeeinflußt. Beim 2,4-Dinitrophenol haben wir, um jede Unsicherheit auszuschließen, den Anteil der dissoziierten Form in schwach salzsaurer Lösung berechnet und die Absorptionskurve der undissoziierten Säure mit Hilfe der gemessenen Kurve des Ions korrigiert. Eine solche Korrektur ist immer dann möglich, wenn die thermodynamische Dissoziationskonstante der Säure K_a bekannt ist und die gesamte ionale Konzentration noch im Bereich der DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetze liegt. Im vorliegenden Fall war: $c_{HCl} = 4{\cdot}03 \cdot 10^{-3}$, $c_{\text{Säure}} = 3{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; außerdem enthielt die Lösung etwas $NaCl$ ($1{\cdot}02 \cdot 10^{-3} n$), da das Dinitrophenol zuerst in Lauge gelöst wurde. Die gesamte ionale Konzentration unter Vernachlässigung des sehr geringen noch dissoziierten Anteils des Dinitrophenols betrug also $\mu = 5{\cdot}05 \cdot 10^{-3}$ und $\sqrt{\mu} = 7{\cdot}10 \cdot 10^{-2}$. Die thermodynamische

[1]) Vgl. z. B. das Methylenblau (G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 255).

Dissoziationskonstante des 2,4-Dinitrophenols bei 20° ergibt sich durch Interpolation aus den bei 18° und 25° bestimmten Werten[1]) zu $7{\cdot}64 \cdot 10^{-5}$. Aus dem DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetz

$$\log K_c = \log K_a + 1{\cdot}01\sqrt{\mu}$$

ergibt sich $K_c = 9{\cdot}01 \cdot 10^{-5}$. Aus $\frac{c_{H^\cdot} \times c_{A'}}{c_{HA}} = K_c = \frac{c_{H^\cdot} \times \alpha \cdot c}{(1-\alpha)c}$ berechnet sich $\alpha = \frac{K_c}{c_{H^\cdot} + K_c} = 0{\cdot}022$. Es waren demnach etwa 2% der Säure dissoziiert. Da sich die gesamte gemessene Extinktion zusammensetzt aus

$$E = \varepsilon_{\text{Säure}} \cdot (1-\alpha) \cdot c \cdot d + \varepsilon_{\text{Ion}} \cdot \alpha \cdot c \cdot d,$$

kann daraus $\varepsilon_{\text{Säure}}$ berechnet werden.

Die Aufnahmen wurden mit dem großen Quarzspektrographen von FUESS nach der früher beschriebenen Methode[2]) mit zentralem Sektor und einer Wasserstofflampe mit punktförmigem Leuchtraum[3]) als Lichtquelle gemacht. Die Temperatur der Lösungen wurde stets auf $20 \pm 1°$ C gehalten. Die Stellen gleicher Schwärzung wurden mit Hilfe einer mit einer Differentialphotozelle ausgerüsteten besonderen Meßeinrichtung bestimmt. Die Lage der Absorptionsmaxima ließ sich so auf 20 bis 50 cm^{-1}, je nach der Breite der Banden, festlegen.

4. Meßergebnisse.

Die bei der Lichtabsorption von Nitroverbindungen häufig beobachteten großen Lösungsmitteleffekte ließen es für Vergleichszwecke ratsam erscheinen, einen Wechsel des Lösungsmittels möglichst zu vermeiden. Da einerseits in einer Reihe von Fällen der Einfluß der Ionenbildung auf die Absorption untersucht werden sollte, so daß Wasser als das geeignetste Lösungsmittel erschien, andererseits es erwünscht war, wiederum für Vergleichszwecke, die Veränderungen der Absorption beim Übergang von einfachen zu komplizierteren Verbindungen zu verfolgen, war es notwendig, zunächst die Spektren einiger einfacher Grundstoffe in wässeriger Lösung aufzunehmen. Durch den Vergleich der so gewonnenen Spektren mit den Messungen anderer Autoren in anderen Lösungsmitteln ließen sich dabei gleichzeitig Aussagen über den Einfluß des Lösungsmittels auf Lage, Höhe und Feinstruktur der Banden erwarten. Die Löslichkeit dieser Stoffe in Wasser erwies sich in allen Fällen als weitaus genügend.

[1]) H. v. HALBAN, G. KORTÜM und M. SEILER, Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 449. [2]) H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, Z. Elektrochem. **42** (1936) 628. [3]) F. ALMASY und G. KORTÜM, Z. Elektrochem. **42** (1936) 607.

Benzol, Phenol, Anilin.

Die (erste) Absorptionsbande des Benzols (siehe Fig. 2) in wässeriger Lösung zeigt eine gut ausgebildete Schwingungsfeinstruktur. Die Lage (in cm^{-1}) und Höhe ($\log \varepsilon$) der gemessenen Teilbandenmaxima ist folgende:

ν cm^{-1}	38510		39450		40380		41320		42030		42950
$\log \varepsilon$	2·06		2·21		2·12		1·94		1·70		1·46
$\Delta\nu$		940		930		940		710		920	

Wie der Vergleich mit den Messungen von Wolf und Herold[1]) zeigt, sind die Bandenmaxima gegenüber dem Spektrum der Methanollösung um etwa 150 cm^{-1} nach längeren Wellen verschoben, die Verschiebungsrichtung ist also die gleiche wie beim Übergang von Heptan zu Methanol als Lösungsmittel. Die Schärfe der einzelnen Teilbanden ist keinesfalls schlechter als in weniger polaren Lösungsmitteln, was für die geringe Einwirkung der Dipolfelder des Wassers nicht nur auf den Grundzustand, sondern auch auf den angeregten Zustand des Benzolmoleküls spricht. Die in anderen Lösungsmitteln beobachtete niedrige Vorbande des Benzols (in Methanol bei 37220 cm^{-1}, $\log \varepsilon = 1·00$) macht sich in wässeriger Lösung nur durch eine Inflexion im Anstieg zur ersten Schwingungsteilbande bemerkbar.

Die Einführung von Substituenten in den Benzolkern hat nach den Messungen von Wolf und Herold stets eine Verschiebung der ersten Benzolbande in Richtung längerer Wellen, d. h. eine Herabsetzung der Anregungsenergie zur Folge. Die Substituenten wirken demnach lockernd auf das p-Elektronensystem des Benzolkerns, unabhängig davon, ob es sich um positiv oder negativ polare[2]) Gruppen handelt, was nach der Auffassung von Pestemer[3]) damit zusammenhängt, daß im p-Elektronensystem des Benzols eine symmetrische Ladungsverteilung vorliegt, die durch den elektrostatischen Einfluß des Substituenten asymmetrisch wird. Danach wäre etwa im Sinn der Vorländerschen Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten eine abwechselnd positive und negative Aufladung der C-Atome im Benzolring anzunehmen, wie sie etwa zur Deutung von Substitutionsregelmäßigkeiten herangezogen worden ist. Wie oben erwähnt,

[1]) K. L. Wolf und W. Herold, loc. cit. [2]) Gruppen, bei denen das mit dem Benzolring in direkter Bindung stehende Atom den positiven Pol des Dipols bildet, sollen als positiv bezeichnet werden und vice versa. [3]) M. Pestemer, T. Langer und F. Manchen, loc. cit.

kann jedoch bis heute von einer „Elektronenaffinität“ bestimmter Atome innerhalb eines Moleküls nicht mit Sicherheit gesprochen werden, denn die gesamte Ladungsverteilung im Molekül setzt sich aus der Verteilung der Elektronen erster und zweiter Art zusammen, und es ist auf Grund der Theorie anzunehmen, daß Verschiebungen der beiden Elektronenarten unter dem induzierenden Einfluß eines Substituenten auch in entgegengesetzter Richtung stattfinden können.

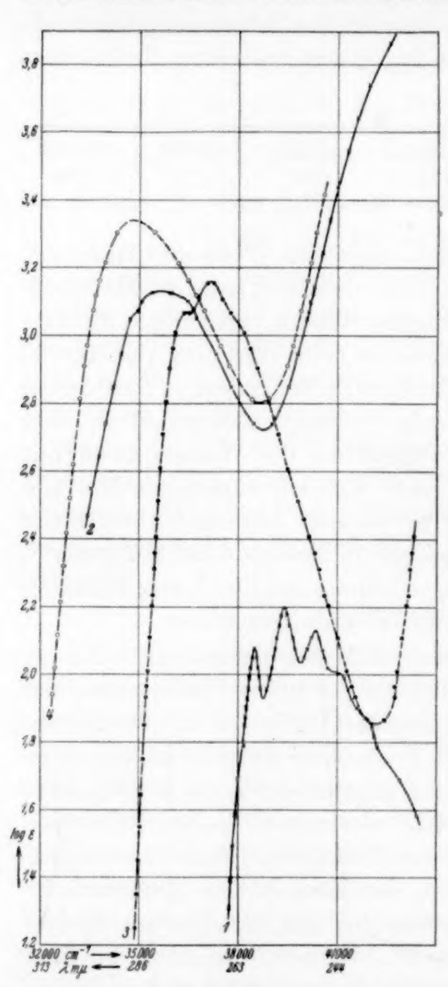


Fig. 1. Kurve 1: Aniliniumion in 10^{-2} norm. *HCl*. Kurve 2: Anilin in 10^{-3} norm. *NaOH*. Kurve 3: Phenol in 10^{-3} norm. *HCl*. Kurve 4: Phenolation in 10^{-3} norm. *NaOH*.

Die Wirkung der Polarität eines Substituenten auf die Absorptionsbande des Benzols sollte jedenfalls dann deutlich hervortreten, wenn das mit dem Benzolring in unmittelbarer Bindung stehende Atom nicht nur den (positiven oder negativen) Pol eines Dipols, sondern eine überschüssige Elementarladung trägt, d. h. wenn der Substituent ionisiert wird. Um dies zu prüfen, wurde die Absorption des Phenols und des Anilins in verdünnter überschüssiger *HCl* bzw. *NaOH* aufgenommen, so daß man einerseits die Spektren der undissoziierten Moleküle, andererseits des negativen bzw. positiven Ions mit der Absorption des Benzols selbst vergleichen kann (siehe Fig. 1). Wie aus der Form des Kurvenverlaufes unmittelbar hervorgeht (steiler Anstieg, langsamerer Abfall, Breite und Lage der Banden) handelt es sich in allen Fällen um denselben Vorgang, d. h. um

eine Anregung der p-Elektronenwolke des Benzolkerns. Durch die Einführung der $-OH$- bzw. $-NH_2$-Gruppe wird die erste Benzolbande erhöht und nach längeren Wellen verschoben (Kurve 2 und 3), ebenso auch die zweite kürzerwellige Benzolbande, wie aus der Lage des zugehörigen Bandenanstieges und der Erhöhung des Minimums zwischen beiden Banden hervorgeht. Bemerkenswert ist ferner, daß sowohl beim Phenol wie beim Anilin die Schwingungsstruktur noch angedeutet ist, während sie nach den Messungen von WOLF und HEROLD in Methanollösung und beim Anilin sogar in Heptanlösung vollständig verschwindet. Dies ist ein Hinweis darauf, daß für die „Solvatisierung" eines Moleküls die Dipolwechselwirkung von Lösungsmittel und polarer Gruppe keineswegs immer ausschlaggebend ist[1]).

Durch die Ionisierung der $-OH$-Gruppe wird die Bande des Phenols weiter um etwa 2300 cm^{-1} nach längeren Wellen verschoben und die Schwingungsfeinstruktur verschwindet vollständig. Im Gegensatz dazu fällt die Absorptionsbande des positiv geladenen Aniliniumions bezüglich Lage und Höhe nahezu innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Bande des unsubstituierten Benzols zusammen und die Schwingungsteilbanden erscheinen mit fast derselben scharfen Auflösung wie beim Benzol selbst, obwohl die Wechselwirkung der polaren Gruppe mit den Wassermolekülen durch die Ionisierung sicher stärker wird, wie auch aus der großen Zunahme der Löslichkeit gegenüber dem Anilinmolekül hervorgeht.

Vom Standpunkt der obenerwähnten Theorie der induzierten Polaritäten ist diese Beobachtung nicht zu deuten, denn es ist nicht einzusehen, warum zwar das negativ geladene O-Atom, nicht aber das positiv geladene N-Atom eine induktive Wirkung auf den symmetrischen Benzolchromophor ausüben sollte. Zieht man indessen die eingangs erwähnte Vorstellung heran, daß für den Einfluß des Substituenten außer induktiven Effekten vor allem die Möglichkeit seiner Beteiligung an der Mesomerie des ungesättigten Systems maßgebend ist, so kommt man zu einem qualitativem Verständnis dieser Beobachtung. Dabei ist die Erfahrungstatsache zu berücksichtigen, daß die Absorption ungesättigter Moleküle um so mehr nach langen Wellen rückt, je größer das ungesättigte (konjugierte) System dieser Moleküle ist[2]),

[1]) Vgl. G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 1. [2]) Vgl. z. B. die Absorptionsmessungen an Polyenen von K. W. HAUSSER, Z. techn. Physik **14** (1934) 1. K. W. HAUSSER, R. KUHN, A. SMAKULA und K. W. KRENCHEN, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 363.

daß also die Anregungsenergien vom Grundzustand aus mit wachsender Größe des p-Elektronensystems abnehmen. Die Beteiligung der $-NH_2$- bzw. $-OH$-Gruppe an der Mesomerie des Benzolringes läßt sich z. B. in folgenden polaren „Grenzstrukturen" zum Ausdruck bringen:

$$\begin{array}{l} H \\ H \end{array} \!\!> \ddot{N}-C \!<\! \begin{array}{l} CH=CH \\ CH-CH \end{array} \!\!> C-H \longleftrightarrow \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \!\!> \underset{(+)}{N}=C \!<\! \begin{array}{l} CH=CH \\ CH=CH \end{array} \!\!> \underset{(\ddot{-})}{C}-H$$

$$H-\ddot{\underset{..}{O}}-C \!<\! \begin{array}{l} CH=CH \\ CH-CH \end{array} \!\!> C-H \longleftrightarrow H-\underset{(+)}{\ddot{O}}=C \!<\! \begin{array}{l} CH=CH \\ CH=CH \end{array} \!\!> \underset{(\ddot{-})}{C}-H$$

Durch die Ionisierung der $-OH$-Gruppe entsteht ein weiteres freies Elektronenpaar, die Ausdehnung des p-Elektronensystems wächst und die Mesomerie ist nicht behindert. Das bedeutet eine Verringerung der Anregungsenergie und damit eine weitere Bandenverschiebung nach längeren Wellen. Die Ionisierung des Anilins erfolgt durch die Anlagerung eines Protons an das freie Elektronenpaar des N-Atoms, das damit für die Beteiligung an der Mesomerie verloren geht. Das ungesättigte System des Aniliniumions ist daher das gleiche wie das des Benzols und dem entspricht die praktisch identische Absorption. Es ist außerdem besonders von Interesse, daß auch die im Anilin und Phenol weitgehend, im Phenolat vollständig verwischte Kernschwingungsfeinstruktur bei Anlagerung des Protons wieder auftritt. Wie die Untersuchung des reinen (ultraroten) Schwingungsspektrums verschiedener Verbindungen gezeigt hat, sind die Schwingungsbanden des Grundzustandes gegenüber Störungen durch die Nachbarmolekeln recht unempfindlich, da ein Austausch von Translations- und Schwingungsenergie nur relativ schwierig stattfindet. Im Fall des Benzols gilt dies auch für den angeregten Zustand, der dem oberen Energieniveau der ersten Elektronenbande entspricht; das p-Elektronensystem ist auch dann noch nach außen hin gegen Störungen weitgehend abgeschirmt. Diese Abschirmung geht offenbar dann verloren, wenn ein freies Elektronenpaar eines Substituenten sich an dem mesomeren System des Kerns beteiligt, und wird zurückgewonnen, wenn dieses Elektronenpaar aus dem System wieder ausscheidet, wie es bei der Anlagerung des Protons an das Anilin der Fall ist.

Nitrobenzole.

Wesentlich kompliziertere Verhältnisse treten bei den Nitrobenzolen auf. In Fig. 2 sind die Spektren von Mononitrobenzol, den drei isomeren Dinitrobenzolen und vom s-Trinitrobenzol in Wasser

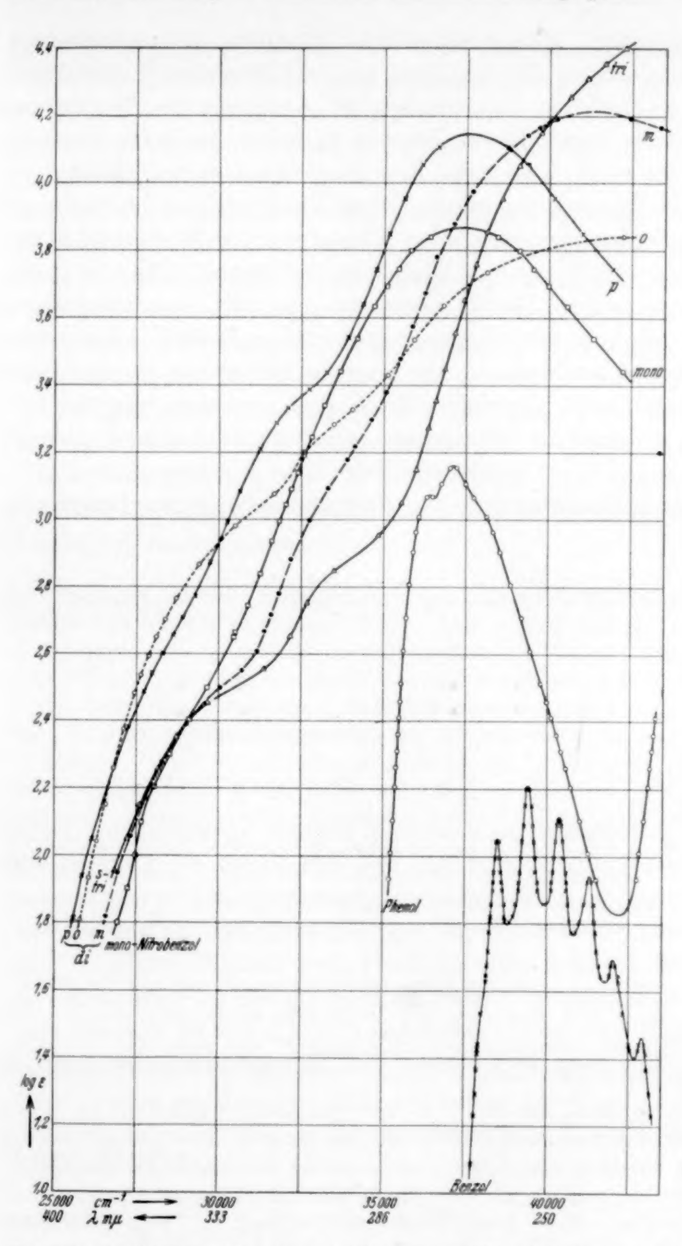


Fig. 2. Benzol in Wasser; Phenol in 10^{-3} norm. HCl; Nitrobenzol in Wasser; *o*-, *m*-, *p*-Dinitrobenzol in Wasser; *s*-Trinitrobenzol in 10^{-3} norm. HCl.

wiedergegeben. Man unterscheidet deutlich drei verschiedene Banden, von denen die mittlere im *o*-Dinitrobenzol nur durch eine schwache Inflexion angedeutet ist, während im Mononitrobenzol die beiden kurzwelligen Banden offenbar zu einer einzigen verschmolzen sind. Daß diese drei Banden schon bei Einführung einer einzigen Nitrogruppe in das Benzol auftreten, geht unter anderen schon aus den obenerwähnten Messungen von Wolf und Herold in Methanol und Heptan als Lösungsmittel hervor. Über die Zuordnung der längstwelligen Bande gehen, wie erwähnt, die Ansichten auseinander; sie wird von einigen Autoren dem Benzol, von anderen der Nitrogruppe zugeordnet. Die letztere Auffassung erschien auch von dem Standpunkt aus einleuchtend, daß mesomere Systeme leicht anregbar sind und die Nitrogruppe selbst ein solches mesomeres System darstellt. An dem Grundzustand der Nitrogruppe sind nach Hückel[1]) folgende Grenzstrukturen im obenerwähnten Sinne beteiligt[2]):

I

$$>C-\overset{(+)}{N}\begin{matrix}\ddot{O}: \\ \searrow \ddot{O}:^{(-)}\end{matrix} \longleftrightarrow >C-\overset{(+)}{N}\begin{matrix}\nearrow^{(-)} \ddot{O}: \\ \ddot{O}:\end{matrix} \qquad >C-\ddot{N}\begin{matrix}\ddot{O}: \\ : \\ \ddot{O}:\end{matrix}$$

III

$$>C-\ddot{N}\begin{matrix}\nearrow \ddot{O}:^{(-)} \\ : \\ \ddot{O}^{(+)}\end{matrix} \longleftrightarrow >C-\ddot{N}\begin{matrix}\ddot{O}^{(+)} \\ : \\ \searrow \ddot{O}:^{(-)}\end{matrix}$$

II

Ob diese Mesomerie an sich schon für eine Absorption im langwelligen Ultraviolett ausreichend ist, ließ sich durch die Untersuchung der Absorption von aliphatischen gesättigten Nitroverbindungen entscheiden. Als solche diente das leicht zugängliche Tetranitromethan, das kein Dipolmoment besitzt[3]) und deshalb entgegen früher geäußerten Ansichten[4]) nicht als $C(NO_2)_3ONO$ zu formulieren ist. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, absorbiert $C(NO_2)_4$ erst im kurzwelligen Ultraviolett; das mesomere System der Nitrogruppe selbst kann deshalb

[1]) E. Hückel, loc. cit. [2]) Der Pfeil ist ein Symbol für die „semipolare" Bindung, d. h. daß beide *s*-Elektronen der Bindung vom *N*-Atom stammen. Die Bindung zwischen den beiden *O*-Atomen der Strukturformel III erfolgt durch *p*-Elektronen, weshalb sie statt durch einen Bindungsstrich durch zwei Punkte angedeutet ist. Diese letzte Struktur ist unpolar. [3]) A. Weissberger und R. Sängewald, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 701. I. W. Williams, Physik. Z. **29** (1928) 271. Vgl. auch K. v. Auwers und L. Harres, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2287. [4]) E. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **52** (1919) 400.

nicht für die langwellige Bande der Nitrobenzole verantwortlich sein[1]) und diese muß ebenfalls dem Benzolchromophor zugeordnet werden[2]). Ob es sich dabei, wie WOLF und HEROLD vermuten, um die im Benzolspektrum bei etwa 37200 cm^{-1} auftretende niedrige Vorbande oder um eine infolge der Konjugation mit der Nitrogruppe neu entstehende Anregungsstufe des *p*-Elektronensystems handelt, läßt sich nicht entscheiden[3]). Jedenfalls wird das gesamte Benzolspektrum durch die Beteiligung der Nitrogruppe an dem mesomeren System des Benzols[4]) sehr stark in Richtung längerer Wellen verschoben. Dadurch wird außer der eben erwähnten Vorbande und der ersten Hauptbande des Benzols auch noch eine zweite (beim Mono-, *m*- und *p*-Dinitrobenzol) oder wenigstens der Anstieg zu derselben erfaßt, die beim Benzol selbst nach Messungen von SCHEIBE und seinen Mitarbeitern[5]) im Bereich von 49000 bis 53000 cm^{-1} ($\log \varepsilon_{max} = 3{\cdot}95$) liegt. Im Mononitrobenzol sind beide Hauptbanden zu einer einzigen verschmolzen.

[1]) Der Einwand, daß bei Verzweigung des mesomeren Systems auf mehrere gleiche Äste die Absorption nach kürzeren Wellen rückt (vgl. B. EISTERT, loc. cit., Tautomerie und Mesomerie, S. 183), ist im Fall des Tetranitromethans nicht möglich, weil die Nitrogruppen nicht konjugiert sind und sich demnach so verhalten, wie die beiden Teile einer durch eine CH_2-Gruppe unterbrochenen konjugierten Polyenkette. Tatsächlich rückt die Absorption des Nitromethans selbst noch weiter gegen Ultraviolett. [2]) Dafür spricht auch die Tatsache, daß die zugehörige Anregungswahrscheinlichkeit für Mono-, *m*-Di- und *s*-Trinitrobenzol etwa gleich groß ist, während sonst zu erwarten wäre, daß die $\log \varepsilon$-Werte sich um etwa 0·30 bzw. 0·47 unterscheiden sollten. Daß auch bei einem System ungesättigter konjugierter Bindungen die Zuordnung bestimmter Absorptionsbanden zu bestimmten Molekülteilen (Chromophoren) in gewissen Fällen berechtigt ist, obwohl man die *p*-Elektronen nicht lokalisieren kann, geht aus den Messungen von M. PESTEMER, T. LANGER und F. MANCHEN (loc. cit.) am Acetophenon und Benzaldehyd hervor, in deren Spektren neben den Benzolbanden die charakteristische auch beim Aceton vorhandene $>C=O$-Bande wieder auftritt. [3]) Für die erste Auffassung spricht die Beobachtung, daß nach den Messungen von M. PESTEMER und O. GÜBITZ (Mh. Chem. **64** (1934) 426) die Vorbande sich bei Alkylsubstitution am Benzolkern und bei Wechsel des Lösungsmittels vollkommen anders verhält als die anderen Teilbanden des Benzols. [4]) Diese läßt sich z. B. durch folgende Grenzstrukturen darstellen:

$$\begin{matrix}:\ddot{O}\\ \vdots\\ \ddot{O}\end{matrix}\!\!>N-C\begin{matrix}\diagup CH-CH \diagdown\\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix}C-H \longleftrightarrow \begin{matrix}:\ddot{O}\\ \vdots\\ \ddot{O}_{(+)}\end{matrix}\!\!>N=C\begin{matrix}\diagup CH=CH \diagdown\\ \diagdown CH=CH \diagup\end{matrix}\underset{(-)}{\ddot{C}}-H$$

[5]) G. SCHEIBE, F. POVENZ und C. F. LINDSTRÖM, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 300.

Über den Einfluß der Stellung der Nitrogruppen in den isomeren Dinitrobenzolen auf Lage und Höhe der drei Banden lassen sich infolge der starken Überlagerung keine zuverlässigen Angaben machen außer etwa der Beobachtung, daß, wie zu erwarten war, der Kurvenverlauf für *m*-Dinitro- und *s*-Trinitrobenzol am ähnlichsten ist. Die Tatsache, daß sich für die Lage der Absorptionsbanden stellungsisomerer Benzolderivate in zahlreichen Fällen keine Gesetzmäßigkeiten aufstellen lassen, ohne daß nicht auch eine ganze Reihe von Ausnahmen auftritt[1]), dürfte damit zusammenhängen, daß die Ladungsverteilung des Grundzustandes und der angeregten Zustände des *p*-Elektronensystems durch die verschiedene Stellung der Substituenten in verschiedener Weise verändert wird, so daß eine bestimmte Abstufung der Anregungsenergien gar nicht zu erwarten ist.

Von Interesse war ferner die Lichtabsorption des *s*-Trinitrobenzols in alkalischer Lösung, in der es tiefrote Salze bildet. Schon V. Meyer[2]) suchte die Salzbildung darauf zurückzuführen, daß der Benzolkern unter der Einwirkung der gehäuften Nitrogruppen imstande ist, ein Proton abzugeben unter Bildung von Trinitrobenzolanionen. Eine acidifizierende Wirkung von Substituenten auf die *H*-Atome einer Kohlenstoffkette auf Grund induktiver Effekte ist auch in neuerer Zeit wieder von Arndt und Martius[3]) zur Deutung von Methylierungsreaktionen mit Diazomethan angenommen worden. Da *s*-Trinitrobenzol jedenfalls eine sehr schwache Säure ist[4]), ist es wegen der Störung durch Hydrolyse nicht möglich, die Absorption des Ions in reiner Form zu messen, um so mehr, als bei höheren *NaOH*-Konzentrationen wieder eine Entfärbung der Lösung eintritt. Um Salzeffekte zu vermeiden, die eine merkliche Beeinflussung der Absorption hervorrufen könnten, haben wir deshalb die Absorption in 10^{-1} norm. *NaOH* gemessen, in welcher höchstens noch 2% des Salzes hydrolysiert sein können, so daß die durch die Hydrolyse bedingten Fehler nicht mehr wesentlich ins Gewicht fallen. In Fig. 3 ist die Absorptionskurve des *s*-Trinitrobenzols zusammen mit der seines Anions dargestellt. Man sieht, daß die beiden kurzwelligen

---

[1]) Vgl. z. B. die Messungen von M. Pestemer, T. Langer und F. Manchen, Mh. Chem. **68** (1936) 326. [2]) V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **27** (1894) 3153. [3]) F. Arndt und C. Martius, Liebigs Ann. Chem. **499** (1932) 252. [4]) Die Dissoziationskonstante wurde von J. Eisenbrand und H. v. Halban (Z. physik. Chem. (A) **146** (1930) 111) auf Grund optischer Messungen zu etwa $6{\cdot}7 \cdot 10^{-14}$ bestimmt.

Benzolbanden sich bezüglich Lage und Höhe nur wenig ändern, während anstatt der längstwelligen Vorbande eine neue sehr intensive Bande ($\nu_{max} = 22\,800$, $\log \nu_{max} = 3{\cdot}85$) auftritt, deren Abfall ins sichtbare Spektralgebiet reicht und die rote Farbe des Salzes hervorruft.

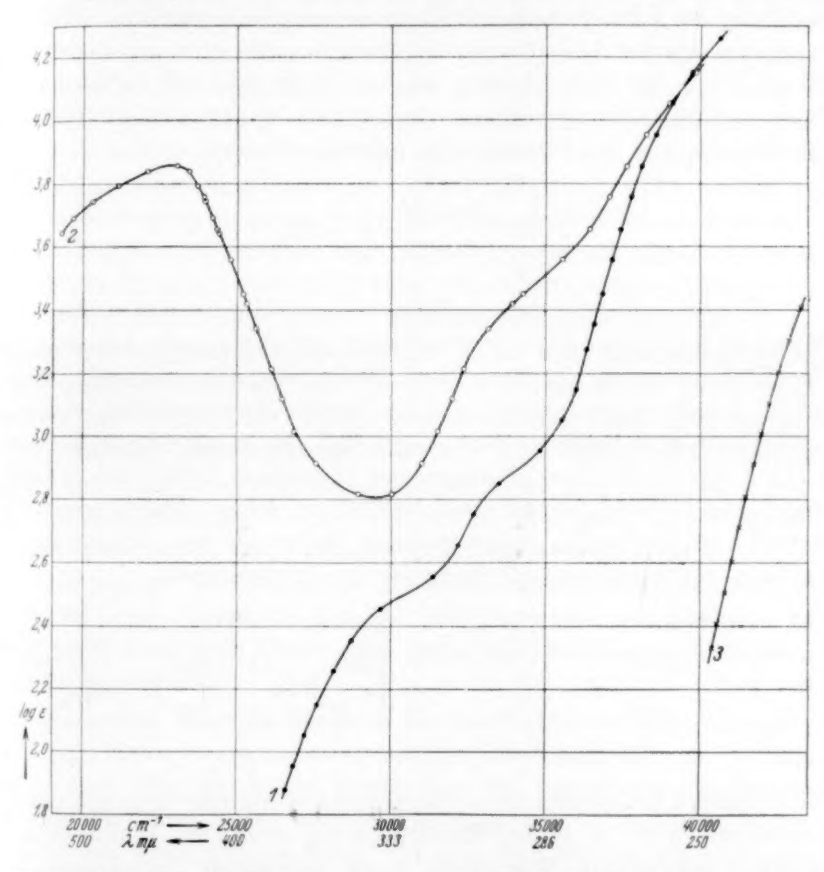


Fig. 3. Kurve 1: *s*-Trinitrobenzol in 10^{-3} norm. *HCl*. Kurve 2: *s*-Trinitrobenzol-anion in 10^{-1} norm. *NaOH*. Kurve 3: Tetranitromethan in Wasser.

Ob es sich dabei um eine neue Anregungsstufe der *p*-Elektronen des Benzols handelt oder um eine Verschiebung und Erhöhung der Vorbande des *s*-Trinitrobenzols selbst, kann man nicht entscheiden. Wir haben auch die Absorption des *m*-Dinitrobenzols in 1 norm. *NaOH* untersucht und festgestellt, daß auch in diesem Fall eine geringe Verschiebung und Erhöhung der Vorbande auftritt, doch es könnte

sich dabei auch um „Salzeffekte" handeln, so daß eine sichere Entscheidung nicht möglich ist.

Die starke Bandenverschiebung um etwa 7000 cm^{-1} gegen längere Wellen müßte nach den skizzierten theoretischen Anschauungen die Folge der Entstehung neuer Mesomeriemöglichkeiten sein. Nimmt man eine primäre Abspaltung eines Protons unter dem induzierenden Einfluß der drei Nitrogruppen an, so erhält man am C-Atom des Kerns ein freies Elektronenpaar, das sich an dem mesomeren System des Benzols und der Nitrogruppen beteiligen kann:

$$\left[\begin{array}{l} O_2N \\ \quad :C \begin{array}{l} C=CH \\ C-CH \end{array} C-NO_2 \\ O_2N \end{array}\right]^-$$

Eine Formulierung der möglichen Grenzstrukturen in der üblichen Weise ist jedoch nur dann durchzuführen, wenn man eine Anlagerung des Lösungsmittels an dieses freie Elektronenpaar annimmt. Daß solche Anlagerungen möglich sind, hat bereits MEISENHEIMER[1]) nachgewiesen und er konnte weiter zeigen, daß die Anlagerung z. B. von CH_3OK nicht an einer Nitrogruppe stattfindet, wie man früher angenommen hatte, sondern am Benzolkern selbst. Man kann deshalb die bei der Ionisierung entstehende Mesomerie des p-Elektronensystems durch folgende Grenzstrukturen symbolisieren:

$$\left[\begin{array}{c} NO_2 \\ \begin{array}{c} HO \\ H \end{array} :C \begin{array}{c} C=CH \\ C-CH \end{array} C-N \begin{array}{c} \ddot{O} \\ \ddot{O}: \end{array} \\ NO_2 \end{array}\right]^- \longleftrightarrow \left[\begin{array}{c} NO_2 \\ \begin{array}{c} H\ddot{O} \\ H \end{array} C \begin{array}{c} C=CH \\ C=CH \end{array} C=N \begin{array}{c} \ddot{O}: \\ \ddot{O}: \end{array} \\ NO_2 \end{array}\right]^-$$

Eine primäre Ionisierung des s-Trinitrobenzols braucht demnach nicht einmal eintreten; es genügt die Anlagerung eines OH^--Ions und die dadurch ermöglichte Beteiligung neuer mesomerer Ladungsverteilungen, um die Farbe hervorzurufen. Man kann diesen Vorgang nach EISTERT[2]) auch als eine Deformation des s-Trinitrobenzolmoleküls durch das negative OH^--Ion bezeichnen, wobei angedeutet werden soll, daß es sich um relativ lockere Anlagerungsprodukte handelt. Der eindeutige Nachweis, daß diese Auffassung zu Recht besteht, muß weiteren Messungen vorbehalten bleiben.

[1]) Vgl. J. MEISENHEIMER, Liebigs Ann. Chem. **323** (1902) 205 und die dort angegebene Literatur. [2]) B. EISTERT, loc. cit., S. 160.

Mononitrophenole.

Bei Einführung einer $-OH$-Gruppe in das Nitrobenzol in *o*- oder *m*-Stellung wird das Maximum der Nitrobenzolbande nur wenig bzw. gar nicht verschoben, dagegen erfolgt offenbar eine Verschiebung der (dritten) Benzolhauptbande gegen längere Wellen, wie aus der Erhöhung des Minimums hervorgeht (vgl. Fig. 4). Die längstwellige (Vor-)bande erfährt ebenfalls nur eine geringe Verschiebung, dagegen eine kräftige Erhöhung, so daß auch das Maximum heraustritt. Im *o*- wie im *m*-Nitrophenol liegen also offenbar ebenfalls die drei Banden vor, wie sie schon im Nitrobenzol beobachtet werden, wobei die beiden Hauptbanden des Benzols wie im Nitrobenzol selbst zu einer einheitlichen Bande verschmolzen sind. Der Unterschied gegenüber dem Nitrobenzol besteht also nur in einer wesentlich größeren Übergangswahrscheinlichkeit für die der Vorbande entsprechende Elektronenanregung, neue Anregungsstufen und damit neue Banden treten in den Nitrophenolen nicht auf. Im *p*-Nitrophenol ist die Übergangswahrscheinlichkeit noch weiter erhöht, so daß eine vollkommene Verschmelzung der Vorbande mit dem den beiden Hauptbanden entsprechenden Maximum eintritt, da letzteres gleichzeitig eine Verschiebung nach langen Wellen erfährt. In der breiten, einheitlich erscheinenden Bande des *p*-Nitrophenols liegt also offenbar eine Verschmelzung der Vorbande und der beiden ersten Hauptbanden des Benzols vor[1]). Sämtliche Banden sind gegenüber den Spektren in Methanollösung[2]) um kleine, aber wechselnde Beträge nach längeren Wellen verschoben.

Vergleicht man die Spektren der undissoziierten Mononitrophenole mit denen der entsprechenden Anionen (siehe Fig. 5), so fällt sofort auf, daß durch die Ionisierung die vorher verschmolzenen Banden in Einzelbanden aufgelöst werden; man unterscheidet daher wieder bei allen drei Isomeren die drei Banden des Nitrobenzols, beim *p*- und zum Teil auch beim *o*-Derivat allerdings nur durch Wendepunkte in den Kurven angedeutet. Die längstwellige Vorbande erfährt eine beträchtliche Verschiebung nach längeren Wellen (etwa 4000 bis 6000 cm^{-1}), was die gelbe Farbe der Nitrophenolate bedingt, wird aber nur unwesentlich erhöht, im Fall des *m*-Nitrophe-

[1]) Tatsächlich ist z. B. in Äther als Lösungsmittel die Zusammensetzung der Bande aus mehreren anderen wieder deutlich erkennbar (vgl. K. PETRY, Diss. Würzburg 1931). [2]) K. PETRY, Diss. Würzburg 1931.

nols sogar etwas erniedrigt. Wie aus dem Vergleich von Fig. 4 und 5 hervorgeht, ist auch die Ionisierung der Nitrophenole nicht mit dem Auftreten neuer Banden verbunden, sondern es handelt sich lediglich um eine Verschiebung der schon in den undissoziierten Molekülen

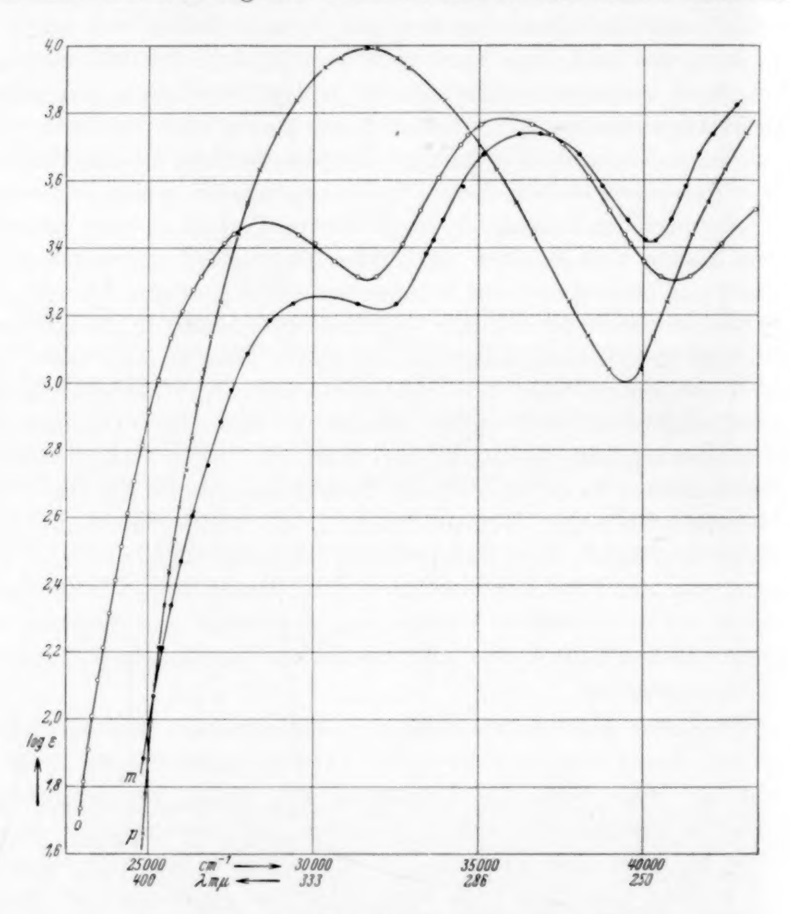


Fig. 4. *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenol in 10^{-2} norm. *HCl*.

vorhandenen Banden, also um verschiedene Anregungen des *p*-Elektronensystems des Benzolkerns.

Für die starke Verschiebung des Spektrums in Richtung längerer Wellen infolge der Abgabe eines Protons kann auch in diesen Fällen die Entstehung neuer Mesomeriemöglichkeiten als Ursache heran-

gezogen werden. Im Fall des p-Nitrophenolats sind z. B. folgende Grenzstrukturen möglich:

$$\begin{matrix}:\ddot{O} \\ :\ddot{O}\end{matrix}\!\!>N-C\!\!\begin{matrix}\diagup CH=CH\diagdown \\ \diagdown CH-CH\diagup\end{matrix}\!\!C-\ddot{O}: \;\longleftrightarrow\; \begin{matrix}:\ddot{O} \\ :\ddot{O}\end{matrix}\!\!>N=C\!\!\begin{matrix}\diagup CH=CH\diagdown \\ \diagdown CH=CH\diagup\end{matrix}\!\!C=\ddot{O}\,,$$

die beim undissoziierten Molekül nicht auftreten können. Entsprechendes gilt naturgemäß für das o-Nitrophenol. Beim m-Nitro-

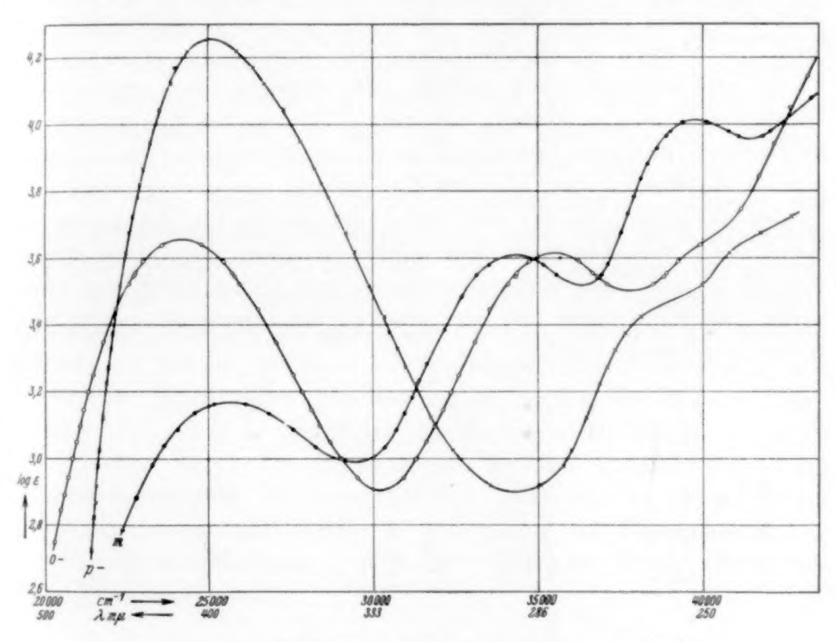


Fig. 5. o-, m-, p-Nitrophenolation in $5\cdot10^{-3}$ norm. $NaOH$.

phenol macht jedoch die Formulierung derartiger (chinoider) Strukturen Schwierigkeiten, gleichwohl ist die starke Bandenverschiebung gegenüber dem Spektrum des undissoziierten Moleküls und die Lage der Bande im Vergleich zum o- und p-Derivat ein Hinweis darauf, daß die Ladungsverteilung des p-Elektronensystems in allen drei Fällen wenigstens ähnlich sein muß. Wie Eistert[1]) annimmt, könnte es sich auch in diesem Fall um eine Mitwirkung von Lösungsmittelmolekülen handeln analog wie im Fall des s-Trinitrobenzolanions.

[1]) B. Eistert, nach freundlicher privater Mitteilung.

Gegen diese Auffassung lassen sich aber verschiedene Einwände machen. Einmal handelt es sich bei den *m*-Nitrophenolaten um Salze einer einbasischen Säure, die *H*-Atome des Benzolkerns haben also neben der phenolischen Hydroxylgruppe keine sauren Eigenschaften. Wäre dies der Fall, so müßte man erwarten, daß auch z. B. *m*-Dinitrobenzol eine Säure meßbarer Stärke wäre, um so mehr, als die induktive protonlockernde Wirkung der NO_2-Gruppe als stärker angenommen wird, als die des Phenolsauerstoffes. Ferner kristallisiert das (rote) *Rb*-Salz des *m*-Nitrophenols ohne Kristallwasser und auch die übrigen Alkalisalze lassen sich entwässern, ohne das die Farbe verschwindet, diese vertieft sich vielmehr noch gegen rot[1]. Daraus muß man schließen, daß die in Lösung bei der Ionisierung beobachtete Bandenverschiebung auch ohne Mitwirkung des Lösungsmittels stattfindet, daß also die Entstehung mesomerer Strukturen in der Formulierung des *s*-Trinitrobenzolanions für die Farbe der Salze nicht verantwortlich sein kann. Offenbar versagt in diesem Fall die übliche Darstellungsweise mesomerer Grenzstrukturen, außer wenn man Strukturen mit entkoppelten Bindungen als maßgebend beteiligt annehmen will:

Spins ↑↓

[1]) C. W. Frazer, J. Amer. chem. Soc. **30** (1903) 309.

Dinitrophenole.

Bei den Dinitrophenolen lassen sich, wie oben erwähnt, die Spektren der undissoziierten Moleküke in wässeriger Lösung nur dann mit genügender Sicherheit gewinnen, wenn die thermodynamischen Dissoziationskonstanten bekannt sind. Dies ist bisher nur für das 2,4-Dinitrophenol der Fall, so daß wir nur für dieses die Absorption in saurer Lösung bestimmten, um sie mit dem Spektrum des Ions zu vergleichen. Für den besonders interessanten Fall des 3,5-Dinitrophenols beschränkten wir uns auf die Messung des zugehörigen Anisols und überzeugten uns durch Messung des 2,4-Dinitroanisols davon, daß sich das Spektrum der undissoziierten Säure nicht wesentlich von dem des Methyläthers unterscheidet. Man sieht aus Fig. 6, besonders durch Vergleich des 3,5-Dinitroanisols und des zugehörigen Ions, daß auch in diesem Fall das Spektrum des Ions aus dem des Moleküls im wesentlichen durch Verschiebung der (Vor-)bande nach längeren Wellen hervorgeht. Das gleiche gilt auch für den Fall des 2,4-Dinitrophenols, in dessen Spektrum die Vorbande nahezu vollständig mit der ersten Hauptbande verschmolzen ist (analog wie beim *p*-Nitrophenol), sich aber in der Form der Kurve noch deutlich bemerkbar macht. Beim 2,4-Dinitroanisol ist die Verschmelzung der Banden vollständig. Es bestätigt sich also auch in diesen Fällen die Beobachtung, daß durch die Ionisierung der Nitrophenole nur eine Bandenverschiebung stattfindet, daß aber keine neuen Anregungsstufen entstehen.

Die Absorption der sechs isomeren Dinitrophenolanionen

:Ö: —NO_2 ; NO_2
2,4; *α*

:Ö: O_2N— —NO_2
2,6; *β*

:Ö: O_2N— —NO_2
3,5; *ϑ*

$:\ddot{O}:$ — O_2N, NO_2 — 3, 6; γ

$:\ddot{O}:$ — NO_2, NO_2 — 2, 3; ε

$:\ddot{O}:$ — NO_2, NO_2 — 3, 4; δ

ist in Fig. 7 dargestellt. Man unterscheidet wieder deutlich die drei Banden der Nitrobenzole, lediglich im 3, 5- und 2, 6-Dinitrophenolat sind die beiden kurzwelligen Banden wie im Mononitrobenzol selbst zu einer einzigen verschmolzen. Auffallend ist sofort die Sonderstellung des 2, 4-Dinitrophenolats, in dessen Spektrum (ebenso wie in dem der Pikrinsäure)[1]) die mittlere Bande sehr stark erhöht und gleichzeitig nach langen Wellen verschoben erscheint. Offenbar ist dafür der gemeinsame Einfluß der beiden Nitrogruppen in *o*- und *p*-Stellung zur Phenolgruppe notwendig. Wie unerwartet sich die Stellung der Substituenten in der Lage der einzelnen Banden auswirken kann, geht aus dem Vergleich des *o*-Nitrophenolats mit dem *o*—*o*-Dinitrophenolat und des *m*-Nitrophenolats mit dem *m*—*m*-Dinitrophenolat hervor, für die jeweils ähnliche Spektren zu erwarten waren. Während sich die Anregungsenergie der längstwelligen Banden nur wenig ändert, wird die mittlere Bande bei Einführung der zweiten Nitrogruppe stark in Richtung kürzerer Wellen verschoben, so daß in beiden Fällen völlige Verschmelzung mit der dritten Bande eintritt, während in den Mononitrophenolaten diese Banden getrennt herauskommen. Die Lage (cm^{-1}) und Höhe ($\log \varepsilon_{max}$) der längstwelligen Banden ist folgende:

	o	*m*	*p*	α	β	ϑ	γ	ε	δ
$\log \varepsilon_{max}$	24250	25700	25100	etwa 25300	23300	25000	22900	23750	25000
ν_{max}	3·66	3·12	4·26	etwa 4·04	3·88	3·39	3·62	3·50	3·72

Anregungsenergie und Übergangswahrscheinlichkeit sind für die zugehörige Elektronenanregung daher durchaus von gleicher Größenordnung. Dabei ist von Interesse, daß das *m*—*m*-Dinitrophenolat keinerlei Sonderstellung einnimmt, es bestätigt sich also die obengenannte Auffassung, daß auch in diesem Fall die Ladungsverteilung

[1]) Vgl. z. B. H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, loc. cit.

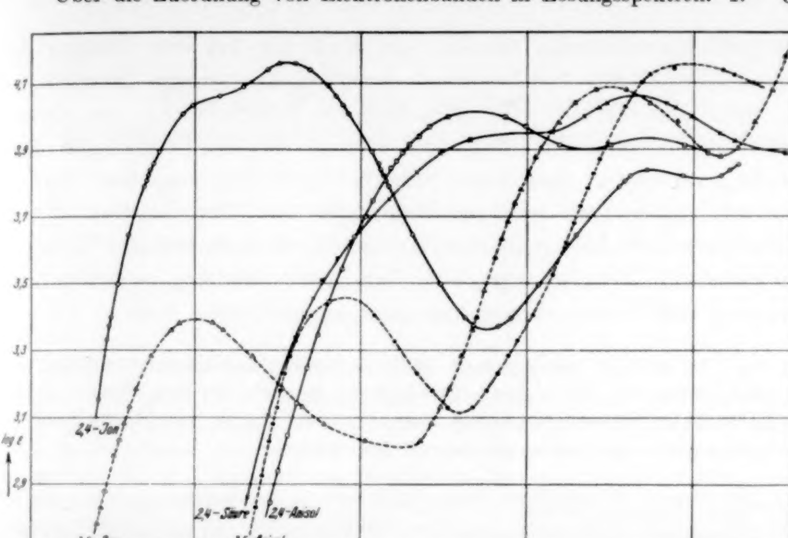


Fig. 6. 2,4-Dinitrophenol in $4 \cdot 10^{-3}$ norm. *HCl*. 2,4-Dinitrophenolation in $5 \cdot 10^{-3}$ norm. *NaOH*. 2,4-Dinitroanisol in Wasser. 3,5-Dinitroanisol in Wasser. 3,5-Dinitrophenolation in $5 \cdot 10^{-3}$ norm. *NaOH*.

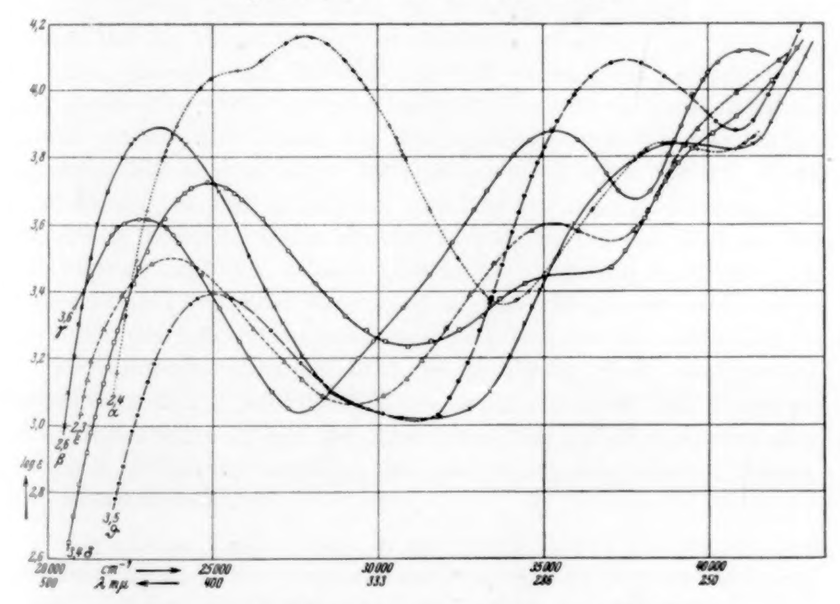


Fig. 7. Dinitrophenolationen in $5 \cdot 10^{-3}$ norm. *NaOH*.

der p-Elektronenwolke ähnlich sein muß wie bei den übrigen Anionen, obwohl das 3,5-Dinitrophenolation das einzige Isomere ist, bei dem eine ortho- oder parachinoide Formulierung von Grenzstrukturen unmöglich ist[1]). Die Grenze des formelmäßigen Darstellungsvermögens mesomerer Strukturen ist also auch hier offenbar erreicht und es muß weiteren Messungen bzw. theoretischen Untersuchungen vorbehalten bleiben, zu entscheiden, in welcher Richtung die genannten Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe abzuändern oder zu verfeinern sind.

[1]) Für solche Formulierungen muß weiterhin berücksichtigt werden, daß Benzolderivate, bei denen zwei Nitrogruppen in ortho-Stellung stehen, infolge sterischer Behinderung sicher nicht mehr eben gebaut sind, was für die Ladungsverteilung des p-Elektronensystems von Bedeutung ist.

Tübingen, Physikalisch-chemische Abteilung des chemischen Institutes der Universität.

Über die Wirkung von Befeuchtung auf die Fluorescenzhelligkeit von adsorbierten Farbstoffen.

Von

Fritz Bandow.

(Aus der Medizinischen Klinik der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 11. 38.)

Die früheren Beobachtungen über die Wirkung der Befeuchtung auf die Fluorescenzhelligkeit von adsorbierten Farbstoffen werden erweitert. Insbesondere werden Meßreihen an anorganischen Grundstoffen durchgeführt, welche in flache Tröge eingeschlossen sind, so daß der Flüssigkeitsgehalt des Adsorbers genau bekannt ist. Es wird ein Maximum der Wirkung bei geringem Flüssigkeitsgehalt gefunden (Zahlenbeispiel: etwa 0·2 g Benzol auf 1 g Aluminiumoxyd). Außerdem wird eine Änderung des Spektrums bei alkalischem Porphyrin beobachtet. Es wird der Schluß gezogen, daß bei Zugabe von organischen Flüssigkeiten am Adsorber Flüssigkeitsmoleküle in besonderer Weise angelagert werden, so daß sie Farbstoffkomplexe für die Dauer der Befeuchtung trennen. Dadurch wird die Änderung des Spektrums und die Erhöhung der Fluorescenzhelligkeit bedingt.

Bei Untersuchungen über die Fluorescenzhelligkeit von Porphyrin, das an Aluminiumoxyd und andere Adsorber angelagert war, hat sich gezeigt, daß Befeuchtung mit organischen Flüssigkeiten eine starke Helligkeitszunahme bedingt. Sie geht über die Wirkung hinaus, welche auf Grund der Verminderung der Verluste an erregendem und ausgesandtem Licht zu erwarten ist[1]). Dieser Befund weist darauf hin, daß es sich um eine Erscheinung von allgemeinerer Bedeutung handelt, deren weitere Verfolgung für die Klärung des Fluorescenz- und des Adsorptionsvorganges wichtig erscheint. Im folgenden wird über neue Messungen zu dieser Frage berichtet, welche gegenüber den früheren in zweifacher Richtung erweitert sind: 1. wird in Übersichtsversuchen die Zahl der geprüften Stoffzusammenstellungen vermehrt; 2. wird durch Untersuchung ausgewählter Präparate in verschließbaren Trögen der Zusammenhang zwischen Fluorescenzhelligkeit, Reflexionsvermögen und Menge der zugegebenen Flüssigkeit messend verfolgt.

---

[1]) F. Bandow, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 155. Auf die dort in Teil I und II angeführten Stellen des Schrifttums wird wiederum verwiesen. Über die Fluorescenzausbeute von Porphyrinlösungen, welche weit unter 1 liegt, vgl. ferner H. Hellström, Ark. Kem. Mineral. Geol. (A) **12** (1937) Nr. 17.

Experimentelles.

Die Meßanordnung ist die gleiche wie in der früheren Untersuchung. Wieder wird mit einem Stufenphotometer der Firma Zeiß mit vertikaler Achse gearbeitet[1]). Für die Reflexionsmessungen, die mit den Blaulinien der erregenden Quecksilberlampe unter Benutzung des Okularfilters L 3 vorgenommen werden, ist eine Vergleichslampe, die Blau in ausreichender Stärke aussendet, dauernd fest aufgestellt, so daß ohne Änderung in der Gesamtanordnung Fluorescenz- und Reflexionsmessungen in schnellem Wechsel vorgenommen werden können. Ausreichende Farbgleichheit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes ist durch Filter erreichbar. Wenn grüne Fluorescenz zu photometrieren ist, so geschieht dies mit dem Okularfilter L 2. Als Vergleichslicht ist für Rot und Grün dasselbe Glühlämpchen verwendbar.

Alle Zahlenwerte sind auf die Fluorescenz einer starken salzsauren Porphyrinlösung bezogen, welche keine merkliche Selbstauslöschung zeigt[2]). Ihre Helligkeit wird = 25 gesetzt, um einen unmittelbaren Vergleich mit den früheren Werten zu ermöglichen (Filter L 1). Es muß aber daran erinnert werden, daß zur vollständigen physikalischen Festlegung der Helligkeitsverhältnisse eine Berücksichtigung der spektralen Verteilung der Emission und der Empfindlichkeit des Auges und der Durchlässigkeit der gewählten Filter erforderlich ist; weiter unten kommen wir darauf nochmals zurück.

Die verschließbaren Tröge sind aus planparallelem Glas hergestellt. Sie haben 28 mm Durchmesser und 3 mm Dicke (innen). Die Flüssigkeit wird durch einen Einfüllstutzen mit feiner Pipette zugegeben. Die Verdampfung erfolgt sehr langsam, wenn die Tröge nur wenig erwärmt werden. Bisher wurde eine Temperaturerhöhung um etwa 7° C für leichtverdampfende Flüssigkeiten, z. B. Benzol angewandt und um etwa 20° C bei schwerer flüchtigen Befeuchtungsmitteln, z. B. Wasser. Unter diesen Bedingungen sind Messungen im Abstand von 6 bis 60 Stunden vorzunehmen. Eine stärkere Erwärmung der Tröge zur Beschleunigung des Versuchsablaufes wäre wohl möglich; jedoch ist eine Grenze durch die Beständigkeit der Farbstoffe gezogen. Es sei bemerkt, daß sich die Tröge bei starker Befeuchtung nicht gut bewährt haben, denn eine ungleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit war im Verlaufe der Trocknung mehrfach zu beobachten und nicht auszugleichen. In dieser Hinsicht wäre die Ausarbeitung einer andersartigen Vorrichtung zur weiteren Verfeinerung erforderlich. Es ist aber zu betonen, daß gerade in dem besonders bemerkenswerten Bereich mit geringem Flüssigkeitsgehalt der Adsorber eine gleichmäßige Verteilung gut zu erreichen ist, weil sich das Pulver hier bereits wieder in einfacher Weise durch Schütteln durchmischen läßt. — Die Feststellung des Befeuchtungsgrades erfolgt durch Wägung der während der Messung verschlossenen Tröge auf einer empfindlichen Waage.

An einer Reihe von Präparaten wurden Fluorescenzspektren mit dem Drei-Prismen-Glasspektrographen der Firma Zeiß aufgenommen (Kamera von kurzer Brennweite, Agfa-Spektral-Rapid-Totalplatten). Die Ergebnisse werden in Teil 3 besprochen.

---

[1]) Leihgabe aus dem Radiologischen Institut der Universität Freiburg i. Br. Außerdem ist für Mittel zu danken, welche die Deutsche Forschungsgemeinschaft dem Leiter der Klinik, Herrn Prof. Dr. H. Bohnenkamp, zur Verfügung stellte.

[2]) a. a. O., S. 169.

Teil 1. Übersichtsversuche mit verschiedenen Adsorbern und Flüssigkeiten.

Die meisten Angaben in diesem Abschnitt beziehen sich auf die Fluorescenz von Hämatoporphyrin. Die Flüssigkeitszugabe erfolgt in nicht genau abgemessener Menge zu dem frei auf horizontalem Objektträger liegendem Pulver. Wenn im Verlaufe der Abdampfung ein Helligkeitsmaximum auftritt, wird dieses nach Möglichkeit aufgesucht (genaueres hierüber in Teil 2). Paraffinöl wird als eine Flüssigkeit angewandt, bei der Verdampfung innerhalb der kurzen Versuchszeit nicht in Frage kommt. Zur Nachweisgrenze der Fluorescenz ist zu bemerken, daß nicht die äußerste Empfindlichkeit der Versuchsanordnung ausgenutzt wird, da auf vollkommene Dunkelanpassung verzichtet wird. In folgendem wird die Fluorescenz dann als „nicht meßbar" bezeichnet, wenn sie $^1/_{10}$ der Fluorescenz einer konzentrierten Porphyrinlösung in 5% iger HCl nicht übersteigt, also höchstens 2·5 in dem gewählten Maßstab beträgt.

a) Anorganische Grundstoffe: Auf die früheren Messungen an Aluminiumoxyd und Floridin sei verwiesen[1]). Weitere Versuche mit diesen Grundstoffen sind im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit beschrieben.

An mehreren Aluminiumoxydproben mit angelagertem Porphyrin wird wieder eine kräftige Fluorescenzsteigerung bei Zugabe organischer Flüssigkeiten festgestellt: Benzol, Äthyl- und Amylalkohol, Dioxan. Dabei ist die Wirkung bei hohem Farbstoffgehalt größer als bei niedrigem, obgleich die Verminderung der Reflexion erregenden Lichtes am Grundstoff bei schwacher Anfärbung desselben größeren Einfluß hat. Mit Paraffinöl, welches die Reflexion stark senkt, ist eine Fluorescenzsteigerung häufig, aber nicht regelmäßig zu beobachten. — Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Kaolin und Floridin.

In mehreren Versuchen wurde Aluminiumoxyd mit Acridinfarbstoffen untersucht: Trypaflavin-Chlormethylat von 3, 6-Diaminoacridin, im folgenden mit a_1 bezeichnet, und das Chlormethylat von 2, 7-Dimethyl-3-(dimethylamino)-6-aminoacridin („a_2"). Mit a_2 ist eine Abnahme der Fluorescenzhelligkeit der lufttrocknen Pulver beobachtet worden, wenn der Farbstoffgehalt stark erhöht wird — ein neues Beispiel für das Auftreten von Selbstauslöschung im adsorbierten Zustand. Beide Farbstoffe zeigen starke Fluorescenzsteigerung bei Befeuchtung der Adsorbate mit Alkohol, mäßige bei Befeuchtung mit Paraffinöl, dagegen eine Fluorescenzsenkung bei Zugabe von Wasser. Bei a_2 wurde besonders geprüft, daß Wasser — im Gegensatz zu Alkohol — keine Farbstoffauslösung bedingt. Die Trockenfluorescenz der Trypaflavinpräparate ist stark.

Salze: Untersucht werden in kristallisiertem, gepulvertem Zustand $NaCl$, KCl, KBr, KNO_3 und $KSCN$. Trotz reichlicher Porphyrinzugabe ist die Fluorescenz im lufttrockenen Zustand nur schwach oder bleibt überhaupt unter der Nachweisgrenze. Befeuchtung mit Benzol ergibt nur geringe Wirkungen; mit Äthyl- und Amylalkohol, mit Dioxan und Pyridin läßt sich aber eine kräftige Fluorescenzsteigerung herbeiführen. Bemerkenswert ist, daß das Rhodanid keine Sonderstellung einnimmt; es ergibt bei Befeuchtung mit Alkohol, Dioxan, Pyridin oder Benzol gut meßbare Fluorescenz. Dabei ist die Löslichkeit des Salzes in Dioxan

[1]) a. a. O., S. 177.

gering, in Benzol sehr gering ($< 0{\cdot}1\%$), in Pyridin und 96%igem Alkohol aber beträchtlich ($> 1\%$). Die Löslichkeit des Grundstoffes wurde auch bei *KBr* geprüft; bei allen angewandten organischen Flüssigkeiten liegt die Sättigung erheblich unter 1%, so daß ein Einfluß auf die Messung nicht anzunehmen ist.

Rhodanid ist als starker Auslöscher für die Fluorescenz verschiedener Farbstoffe bekannt. In wässerigen 10^{-6} mol. Porphyrinlösungen vom p_H 7 setzt es in 1 mol. Konzentration die Lichtemission auf etwa 5% des Normalwertes herab[1]. Auch in angesäuertem, 67%igem Alkohol ist die Auslöschung stark: Zugabe von *KSCN* in $^1/_2$ mol. Konzentration schwächt das Fluorescenzvermögen auf weniger als $^1/_5$. Eine wesentliche Änderung des Absorptionsspektrums tritt dabei in dem erfaßbaren Bereich nicht ein, wie spektrographische Messungen lehren, und wie es der Begriffsbestimmung der echten Auslöscher entspricht. In hochkonzentriertem Alkohol tritt unter sonst gleichen Bedingungen keine Auslöschung auf; diese Wirkung ist also an eine ausreichende Dissoziation des Salzes gebunden.

Zuletzt sollen noch einige Versuche an neutralem Calciumphosphat besprochen werden, das mit Hämatoporphyrin aus alkoholischer Lösung (0·5 mg/g) beladen war. Zugabe von Benzol, Alkohol, Dioxan, Pyridin ergibt eine starke Steigerung des Porphyrinleuchtens, zum Teil bis auf mehr als das Zehnfache des Ausgangswertes, Befeuchtung mit Wasser dagegen schwächt die Fluorescenz. Mit Benzol ist keine merkliche Farbstoffauslösung, mit Alkohol eine mittelstarke zu erzielen.

Im ganzen zeigen die bisherigen Messungen, daß bei zahlreichen anorganischen Pulvern von verschiedener Natur die Fluorescenzhelligkeit durch Befeuchtung mit organischen Flüssigkeiten stark erhöht wird. Dagegen führt Zugabe von Wasser nur zu geringeren Änderungen, und zwar vielfach zu einer Senkung der Fluorescenz, obgleich auch in diesem Falle die Verminderung der Reflexionsverluste nicht fehlt. Diese Tatsachen sind zunächst von grundlegender Bedeutung. Die genauere Aufklärung der bestehenden Besonderheiten und der Abhängigkeit von der Porphyrinkonzentration sowie der Verhältnisse, die bei anderen fluorescierenden Farbstoffen auftreten, ist eine Aufgabe für die weitere Forschung.

b) Als organische Grundstoffe ist eine Reihe sehr verschiedenartiger reiner Präparate von schwacher Eigenfarbe untersucht worden (Porphyrinkonzentration etwa 0·15 mg/g). Die Fluorescenz der trockenen Pulver ist zum Teil nur schwach, kaum die Meßgrenze überschreitend, zum Teil aber auch sehr stark. Benzol und Alkohol ergeben im Durchschnitt eine Verstärkung des Leuchtens; sie ist kräftig z. B. bei Chininsulfat, verschiedenen Gallensäuren[2] und Guanin (Faktor etwa 3); an Brenzschleimsäure, Mannose und Mannit ist die Wirkung sehr stark (Faktor 7 bis 11). Sie fehlt nur bei Maleinsäure und Fumarsäure, an denen das angelagerte Porphyrin im trockenem Zustand schon eine sehr starke Fluorescenz ergibt, welche die Werte vergleichbarer Aluminiumoxydpräparate

---

[1]) H. Fink und W. Hoerburger, Z. physiol. Ch. **218** (1933) 188. [2]) Die untersuchten Gallensäuren sind in Benzol nur sehr schwach löslich ($<0{\cdot}1\%$).

übersteigt. Auffällig ist, daß mit Dioxan in einigen Fällen auch dann Senkung der Fluorescenz eintritt, wenn durch Befeuchtung mit anderen organischen Flüssigkeiten die gewohnte Erhöhung zu beobachten ist.

Auf die Einzelergebnisse soll nicht eingegangen werden, da sie noch keine Ordnung gestatten. Eine solche dürfte erst zu erreichen sein, wenn eine größere Anzahl von Präparaten mit wohlbekannten Eigenschaften planmäßiger Untersuchung unterworfen wird. Dabei ist auf die Eigenfluorescenz der Grundstoffe zu achten, wie sie z. B. bei Chininsulfat deutlich hervortritt; ferner müssen alle möglichen Nebenumstände berücksichtigt werden: Einfluß der Farbstoffkonzentration und der Menge der zugegebenen Flüssigkeit, Ablösbarkeit des Farbstoffes, Löslichkeit des Grundstoffes in dem Befeuchtungsmittel, Unterschied des Brechungsexponenten und der Dielektrizitätskonstanten von Grundmaterial und zugesetzter Flüssigkeit, Benetzungsvermögen usw. Außerdem sind bei nicht eingeschlossenen Präparaten ihre hygroskopischen Eigenschaften zu beachten. Die bisherigen Versuche lassen vermuten, daß Forschungsreihen dieser Art wichtige Ergebnisse liefern können; es ist jedoch nicht zu erwarten, daß die Deutung in Anbetracht der Vielzahl der denkbaren Einflüsse leicht gelingt. Andererseits ist die Versuchsweise nicht schwierig, und es handelt sich um die Messung großer Unterschiede. Im Rahmen der bisherigen Untersuchungen ist die Feststellung wichtig, daß auch bei einer größeren Anzahl organischer Grundstoffe die gleiche Befeuchtungswirkung zu finden ist, wie bei den bereits eingehender vermessenen anorganischen Adsorbern.

c) Weitere Versuche wurden mit reinen Farbstoffen angestellt. Trypaflavin ist ein rotes Pulver, das im Blau nur wenige Prozent des auffallenden Lichtes reflektiert. Es zeigt starke Rotfluorescenz, welche unter unseren Meßbedingungen nahezu fünfmal so groß ist, als die Fluorescenz der konzentrierten Porphyrinlösung in 5%iger HCl (120). Sie bleibt aber noch weit hinter der Fluorescenz von Trypaflavinlösungen zurück, die bei günstiger Konzentration[1]) mehr als die zehnfache Rotfluorescenz erreichen wie der feste Farbstoff (>1200) und außerdem einen starken Grünanteil aufweisen, der für den Farbeindruck mit dem unbewaffneten Auge sogar überwiegt. Befeuchtung von reinem Trypaflavin bedingt Senkung der Fluorescenz; teilweise Lösung des Farbstoffes kann die Messungen stören. Zum Vergleich sei noch erwähnt, daß die andere zur Verfügung stehende, weiter oben mit a_2 bezeichnete Acridinverbindung nur sehr schwach leuchtet. — Reines, käufliches Anthrachinon zeigt grüngelbes Leuchten, dessen Rotanteil ungefähr der Eichfluorescenz entspricht (25). Die Helligkeit wird durch Befeuchten mäßig geschwächt.

[1]) In Wasser ist die Selbstauslöschung von Trypaflavin groß.

Tabelle der Meßergebnisse von Teil 2.

Nr.	Adsorber	Farbstoff	Hergestellt aus	Farbstoffkonzentration mg/g	Rotfluorescenz, lufttrocken	Faktor der Änderung bei Befeuchtung mit			Durchschnittl. Flüssigkeitsgehalt des Adsorbers am Maximum d. Wirkung; g/g		
						Benzol	Alkohol	Wasser	Benzol	Alkohol	Wasser
1	Aluminiumoxyd	Hämatoporphyrin	Alkohol	2·4	21	**10**	6	**0·25**	**0·18**	**0·2**	**0·5**
2	„	„	Äther	0·1	66	**5·5**	—	**2**	**0·25**	—	**0·6**
3	„	„	5% HCl	< 0·01	14	**10**	—	**5·5**	**0·2**	—	> 0·5
4	„	Mesoporphyrin	Alkohol	0·0015	∼ 6	**4·8**	4	3	**0·3**	0·3	—
5	Floridin XS	Hämatoporphyrin	5% HCl	3·5	14	**1·6**	—	**0·6**	**0·15**	—	**0·7**
6	„	Pyrroporphyrin	„	0·3	23	1·05	—	2·3	0·4	—	0·2
7	Kaolin	„	Dioxan	0·13	10	**2**	1·8	∼ 2	**0·2**	0·2	—
8	Aluminiumoxyd	Fluorescein	H_2O	∼ 0·1	400	**2**	**2**	0·7*	**0·25**	**0·4**	0·7
9	Floridin XS	„	„	∼ 0·3	19	**1·3**	2·2	**2***	0·25	0·5	**1**
10	Aluminiumoxyd	Acridin a_2	„	> 3	14	**10**	**6***	0·4	**0·15**	0·35	0·5

Die Verhältnisse liegen also bei diesen in reinem Zustand fluorescierenden Stoffen anders als bei den Adsorbaten.

Die benutzten Porphyrine zeigen unter unseren Versuchsbedingungen keine erhebliche Fluorescenz[1]).

Teil 2. Untersuchung der Fluorescenzhelligkeit bei gemessener Flüssigkeitszugabe.

Die Versuche, über die in diesem Abschnitt berichtet wird, bringen den hauptsächlichen Fortschritt gegenüber der früheren Arbeit. Die Messungen, deren Anordnung bereits angegeben ist, erstrecken sich auf 10 Präparate. Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt. Alle Zahlen beziehen sich auf die Rotfluorescenz. Fluorescein und der Acridinfarbstoff emittieren außerdem auch stark im Grün; die Werte sind im lufttrockenen Zustand bei Präparat Nr. 8 etwa 70mal so groß, bei Nr. 9 etwa viermal so groß wie bei Nr. 10. Verschiebungen im Verhältnis der roten und grünen Emission können auftreten. Die besonders starke Erhöhung des Grünleuchtens, die an Präparat Nr. 10 bei reichlicher

[1]) Vgl. hierzu z. B. A. Stern und H. Molwig, Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 38.

Zugabe von Alkohol beobachtet wird, ist auf Farbstoffablösung zurückzuführen.

Viele Angaben der Tabelle beruhen auf mehreren Versuchsreihen, von denen jede aus einer größeren Anzahl von Einzelmessungen besteht (bis zu 20). Die Übereinstimmung ist stets qualitativ gut. Die erhebliche Streuung der Einzelwerte ist großenteils auf die erwähnte Ungleichmäßigkeit der Befeuchtung zurückzuführen. In einigen Fällen ist aus einer allmählichen, bleibenden Abnahme der Fluorescenz auf Farbstoffzerstörung im Laufe der mitunter recht langen Zeitdauer der Benutzung des betreffenden Präparates zu schließen. Die meisten Adsorbate sind aber gut beständig, wie es überhaupt unserer Erfahrung entspricht, daß eine Ausbleichung von angelagertem Porphyrin durch gedämpftes Tageslicht sowie durch das erregende Licht bei der Messung nur in geringem Umfang erfolgt.

In der Tabelle ist das Verhältnis der Rotfluorescenz der befeuchteten und der trockenen Präparate bei demjenigen Flüssigkeitsgehalt angegeben, welcher das stärkste bzw. schwächste Leuchten ergibt. Von Bedeutung ist aber auch die genauere Kenntnis des Verlaufes der Abhängigkeit beider Größen. Im allgemeinen tritt ein Maximum bei mittlerem oder kleinem Flüssigkeitsgehalt hervor, das in manchen Meßreihen freilich sehr flach ist. Zahlenwerte finden sich in der Tabelle. Außerdem ist als Beispiel ein wohl ausgeprägter Verlauf in der Figur wiedergegeben[1]). Die Reflexion des blauen Lichtes zeigt einen gleichmäßigen Verlauf. Sie ist am geringsten bei hoher Befeuchtung und nähert sich im Bereich des Helligkeitsmaximums bereits wieder an den Ausgangswert des trockenen Pulvers deutlich an. Ihr Einfluß ist bei stark gefärbten Präparaten zu vernachlässigen, muß aber bei farbstoffarmen Pulvern groß sein. Die Änderungen sind jedoch, wie schon bemerkt, nicht so gerichtet, daß der Gang der Fluorescenzhelligkeit auf die Unterschiede in der Reflexion zurückgeführt werden könnte. In der Figur ist als grober Anhalt für Richtung und mögliche Größe des Reflexionseinflusses eine korrigierte Kurve eingetragen, die in der Art berechnet ist, die in der früheren Arbeit beschrieben wurde[2]). Die Korrektur ist

[1]) Ein derartig stark ausgebildetes Maximum tritt schon bei Beobachtungen an nicht eingeschlossenen Präparaten sehr deutlich hervor und wurde zunächst auf diese Weise aufgefunden; es fehlt dann aber die Kenntnis des zugehörigen Flüssigkeitsgehaltes des Adsorbers. [2]) a. a. O., S. 176.

in diesem Fall nicht sehr groß, da es sich um das kräftig gefärbte Präparat Nr. 1 handelt, dessen Blaureflexion auch trocken nur 30% beträgt; bei starkem Benzolgehalt sinkt sie unter 5%.

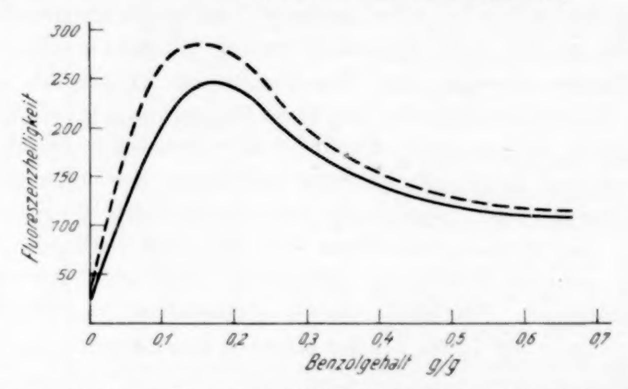


Fig. 1. Abhängigkeit der Fluorescenzhelligkeit des Präparates Nr. 1 vom Benzolgehalt. Ausgezogene Kurve gemessen, gestrichelte korrigiert, wie im Text angegeben. Wegen des Maßstabes der Ordinate vgl. S. 68. — Die Kurve ist das Mittel von drei Meßreihen.

Zusatzangaben zu der Tabelle: Die Blaureflexion im trockenen Zustand ist bei Präparat Nr. 2, 3 und 4 kaum, bei Nr. 8 um 20% vermindert gegenüber reinem trockenem Aluminiumoxyd; es wurde das Aluminium oxydatum purissimum der Firma Merck verwandt, nachdem es durch Aufschlämmen mit Wasser von den feinsten Teilen befreit war. Nr. 7 reflektiert etwa 50%, Nr. 1, 5, 6 und 9 25 bis 30% und Nr. 10 weniger als 10%. Dabei ist zu beachten, daß Floridin und Kaolin schon ohne Farbzusatz weniger Licht reflektieren als Aluminiumoxyd. — Von den Zahlen, welche die Wirkung der Befeuchtung angeben (Faktor der Erhöhung und Flüssigkeitsgehalt am Maximum der Wirkung) sind die durch mehrere Meßreihen und dichte Folge der Einzelpunkte gut gesicherten durch Fettdruck gegenüber den gröber bestimmten hervorgehoben. Hinzugefügt kann noch die Angabe werden, daß Nr. 1 mit Essigester Erhöhung der Fluorescenz auf das achtfache ergibt (Maximum bei 0·15 g/g) und Nr. 2 mit Dioxan eine Erhöhung auf das 4·5fache (Maximum liegt über 0·5 g/g). — Die Fluorescenz von Nr. 5 und 6 ist bei hohem Benzolgehalt auf die Hälfte des Ausgangswertes gesenkt. Die Befeuchtung erfolgte bei Nr. 3 und 5 mit wässeriger *HCl* statt mit Wasser. — Die mit * bezeichneten Versuche sind gestört, weil Farbstoff von dem Adsorber abgelöst wird. Bei den hier zusammengestellten Versuchen mit Porphyrin kommt eine solche Störung nur bei Nr. 3 mit *HCl*-Zugabe in Betracht.

Ergebnis: Befeuchtung mit Benzol ergibt bei den Aluminiumoxydpräparaten mit Porphyrin und bei dem einen Präparat mit dem Acridinfarbstoff a_2 starke Erhöhung der Fluorescenz. Das Maximum der Wirkung liegt im Mittel bei 0·2 g Benzol auf 1 g des Grund-

materials. Bei starker Flüssigkeitszugabe ist die Fluorescenzhelligkeit erheblich niedriger als am Maximum, aber stets größer als im lufttrockenen Zustand (vgl. Fig. 1). Die größte Benzolmenge, die bei dem gewählten Aluminiumoxyd anwendbar ist, ohne daß ein erheblicher Flüssigkeitsüberschuß in Erscheinung tritt, beträgt 0·7 g/g.

Das schon in trockenem Zustand außerordentlich stark leuchtende Aluminiumoxyd-Fluoresceinpräparat, ferner das Floridin-Fluoresceinpräparat und Porphyrin an Floridin ergeben mit Benzol nur eine mäßige Helligkeitssteigerung. Wieder wird die größte Wirkung bei geringem Flüssigkeitsgehalt des Adsorbers erreicht. In einem Falle (Nr. 6) fehlt eine Steigerung der Fluorescenz; sie sinkt hier bei reichlicher Flüssigkeitszugabe sogar gegenüber dem Trockenwert ab. — Alkohol (99·8%) ist als Befeuchtungsmittel weniger häufig angewandt worden; er hat einen gleichartigen, aber durchschnittlich schwächeren Einfluß wie Benzol.

Die Zugabe von Wasser (oder wässeriger Salzsäure) zeigt verschiedene Wirkung. An manchen Präparaten bedingt sie eine deutliche Helligkeitssteigerung, die aber in den Fällen mit starker Benzolwirkung hinter derselben zurückbleibt. An mehreren Präparaten tritt durch Wasser eine deutliche oder auch starke Helligkeitsabnahme ein. Zur Erzielung der Hauptwirkung ist ein größerer Flüssigkeitsgehalt des Adsorbers notwendig als bei Benzol oder Alkohol. Es sei bei dieser Gelegenheit daran erinnert, daß alle Versuche mit großer Flüssigkeitszugabe begonnen wurden. Die kleineren Werte wurden durch allmähliche Austrocknung erreicht.

Teil 3. Über die Spektren des adsorbierten Porphyrins in Abhängigkeit von der Befeuchtung.

In mehreren Arbeiten ist gezeigt worden, daß die Untersuchung der strukturreichen Spektren des adsorbierten Porphyrins Schlüsse über den Zustand des Farbstoffes ermöglicht[1]). Es sind deshalb auch die neuen Messungen wieder durch zahlreiche Aufnahmen von Fluorescenzspektrogrammen ergänzt worden. Dabei wurden vor allem die vereinzelten früheren Beobachtungen über den Einfluß der Befeuchtung stark erweitert.

[1]) Zuletzt a. a. O., Teil I. — Alle Angaben in den obigen Ausführungen sind ohne Korrektur auf die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Platten gemacht.

Die Ergebnisse an den nur in Einzelproben untersuchten Grundstoffen sollen vorweg genommen werden. Es handelt sich dabei stets um Präparate, zu deren Herstellung Hämatoporphyrin in alkoholischer Lösung verwandt wurde. Der alkalische (neutrale) Emissionsbereich findet sich an Cholsäure, desoxycholsaurem Natrium, Dehydrocholsäure und Guanin in trockenem Zustand. Dabei ist an den untersuchten Präparaten zum Teil eine Verlagerung des Schwerpunktes der Emission nach dem langwelligen Teil des Bereiches zu finden in der Art, wie dies früher bereits für Aluminiumoxyd mit hohem Porphyringehalt beschrieben wurde. Auf die Konzentrationsabhängigkeit und auf Besonderheiten, die in der Intensitätsverteilung in Feinheiten hervortreten, kann noch nicht eingegangen werden, da der Versuchsstoff hierzu noch nicht ausreicht. Lufttrockene Maleinsäure zeigt Porphyrinleuchten im sauren Bereich, während bei Fumarsäure eine Beimischung des alkalischen Spektrums deutlich erkennbar ist. Befeuchtung mit organischen Flüssigkeiten ergibt keine Änderung der Spektralform, wohl aber bei Vorliegen des Komplexspektrums eine Annäherung an die normale alkalische Intensitätsverteilung. — Bei den Salzen wurden Aufnahmen in trockenem Zustand wegen zu geringer Lichtstärke nicht durchgeführt. Die befeuchteten Präparate zeigen alkalische Spektren. Bei *KSCN* mit Alkohol ist auch die Bande bei 5800 Å kräftig entwickelt.

Größere Reihen von Fluorescenzspektrogrammen wurden mit Aluminiumoxyd von verschiedenem Flüssigkeitsgehalt aufgenommen, besonders mit Präparat Nr. 1. Stets liegt die Emission in dem alkalischen Bereich, wobei die Wellenlängen der Banden nur unerhebliche Unterschiede aufweisen, auf die hier nicht eingegangen werden soll. Wesentlich ist der Wechsel von dem Komplexspektrum am trockenen Pulver zu einer Spektralform, die in der Gesamtgliederung (Intensitätsverteilung, gegenseitige Abtrennung der Banden) der bekannten alkalischen Form in höherem Maße ähnlich ist, aber unter Bevorzugung der langwelligen Bande. Diese Emission des mit Benzol, Essigester oder Alkohol befeuchteten Präparates bleibt über einen großen Bereich im Flüssigkeitsgehalt ohne auffällige Änderung bestehen. Erst bei weit vorgeschrittener Austrocknung wird die Rückverwandlung in das Komplexspektrum merklich. Als kennzeichnend mag der Zustand herausgegriffen werden, bei dem die kurzwellige Emissionsbande so weit geschwächt und die mittlere so weit (relativ) verstärkt ist, daß die Schwärzung beider Banden auf der benutzten Plattenart gleich stark wird. Dies tritt bei Präparat Nr. 1 bei durchschnittlich 0·04 g Flüssigkeit/g Aluminiumoxyd ein. Die Gesamtänderung entwickelt sich also bei recht geringen Flüssigkeitsgehalten, in deren Bereich auch die Hauptänderung der Fluorescenzhelligkeit gefunden wird. Bemerkenswert ist, daß die beschriebene Umwandlung des Spektrums bei Befeuchtung mit Wasser ausbleibt. — Ähn-

liche Befunde wie bei Präparat Nr. 1 wurden in einzelnen Aufnahmen an mehreren anderen Porphyrin-Aluminiumoxydadsorbaten erhalten, ebenso auch an neutralem Calciumphosphat. — Als Beweis dafür, daß keine erheblichen bleibenden chemischen Veränderungen des Porphyrinmoleküls im Verlaufe der Versuchsreihen eingetreten ist, wurde ein Rückschüttelungsversuch mit Präparat Nr. 1 angestellt. Da Hämatoporphyrin aus Alkohol an Aluminiumoxyd sehr stark adsorbiert wird und dementsprechend mit Alkohol nicht ausgewaschen werden kann, wurde ein Teil dieses Präparates mit *HCl* geschüttelt. Das ausgelöste Porphyrin wurde in bekannter Weise in Äther überführt und zeigte in diesem das normale Spektrum, in dem — im Gegensatz zu dem Spektrum des befeuchteten Adsorbates — die kurzwelligste Bande die stärkste ist.

Teil 4. Gesamtbetrachtung.

Die neuen Versuche passen zu den früher erzielten Ergebnissen. Die Porphyrine, bei denen die Kenntnis der Spektren wegen ihrer Struktur weiterreichende Aussagen ermöglicht als bei anderen Farbstoffen, sind an den festen Körpern in ähnlichen Zuständen angelagert, wie wir sie von Lösungen kennen. Ob der Farbstoff eine der beiden Formen des sauren Spektrums oder das alkalische bzw. neutrale Spektrum zeigt, hängt in erster Linie von der Natur des Grundstoffes ab. Die neue Beobachtung, daß am befeuchteten alkalischen Adsorber die Intensitätsverteilung des Fluorescenzspektrums verändert ist, bedeutet eine gewisse Einschränkung der früheren Befunde.

Das Fluorescenzvermögen ist als eine Eigenschaft der Farbstoffe bekannt, welche durch Nebenumstände leichter beeinflußbar ist, als die Spektren von Absorption und Fluorescenz und als das Absorptionsvermögen. Es sei an den Einfluß von geringen Änderungen im chemischen Aufbau sowie an die echte Auslöschung erinnert. Dem entspricht es, daß die verschiedenen Grundstoffe erhebliche Unterschiede in der erzielbaren Helligkeit bei gleicher Farbstoffanlagerung aufweisen. Diese Unterschiede gehen, soweit jetzt schon ein Urteil möglich ist, über die Nebeneinflüsse hinaus, welche z. B. die Lichtabsorption im Grundmaterial haben kann. In den gleichen Zusammenhang gehört ferner die starke Beeinflußbarkeit des Fluorescenzvermögens durch Befeuchtung sowie die erheblichen Abweichungen, welche dieser Vorgang bei Wechsel des Grund-

materials und der Flüssigkeit zeigt. Die Hauptregelmäßigkeit, welche bei den bisherigen Messungen hervorgetreten ist, besagt, daß Helligkeitssteigerung an Aluminiumoxyd besonders durch organische Flüssigkeiten zu erreichen ist. Wasser ist dagegen an Aluminiumoxyd-Porphyrinpräparaten und an dem Aluminiumoxyd-Acridinadsorbat sehr viel weniger wirksam als Benzol oder Alkohol. Mit welcher Flüssigkeitseigenschaft dieser Unterschied zusammenhängt, kann noch nicht entschieden werden.

In der Mehrzahl der genauer geprüften Fälle tritt ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum der Fluorescenzhelligkeit bei mittlerem Flüssigkeitsgehalt hervor. Diese Beobachtung weist auf die Wirkung zweier verschiedener, entgegengerichteter Vorgänge hin. Zunächst ist festzustellen, daß eine Abnahme der Helligkeit mit stark anwachsendem Flüssigkeitsgehalt des Adsorbers eintritt. Sie kann, soweit übersehbar, nicht auf unwichtigen Nebenwirkungen beruhen. Denn Farbstoffablösung ist mit Sicherheit auszuschließen, und die Reflexionsverluste nehmen mit wachsendem Flüssigkeitsgehalt ab. Ferner fehlen größere Änderungen in der spektralen Verteilung der Emission in diesem Abschnitt der Versuchsreihen.

Der zweite Vorgang, welcher dem soeben besprochenen entgegengerichtet ist, tritt bei den hauptsächlich zu betrachtenden Präparaten stärker hervor. Er bewirkt den steilen Anstieg der Fluorescenz von dem Trockenwert zu dem Maximum bei mäßigem Flüssigkeitsgehalt des Adsorbers. Da der Faktor der Änderung 10 erreichen oder auch übersteigen kann, handelt es sich um eine sehr stark ausgeprägte Erscheinung. Es ist aber zu beachten, daß mehrere Nebenumstände Einfluß auf sie gewinnen. Zunächst ist die Änderung der Reflexionsverluste zu erwähnen. Sie sind — ebenso wie Verluste, welche das erregende und das ausgesandte Licht innerhalb des Grundmaterials durch Absorption erleidet — geringfügig, wenn mit hohem Farbstoffgehalt gearbeitet wird, wie das für unser Präparat Nr. 10 zutrifft. Für Präparat Nr. 1 haben wir entsprechend dem früheren Vorgehen eine Korrektur schätzungsweise ermittelt; der Vergleich der beiden Kurven in der Figur (S. 74) lehrt, daß nur ein kleiner Teil der Gesamtwirkung auf die Änderung der Reflexion zurückzuführen ist. — Ein weiterer Nebenumstand, der bei alkalischem Porphyrin Einfluß gewinnt, ist die Veränderung in der spektralen Verteilung der Emission, welche in Teil 3 beschrieben wurde. Sie bedeutet eine Verlagerung des Schwerpunktes

nach kurzen Wellenlängen mit wachsendem Flüssigkeitsgehalt, also Verschiebung in den Bereich, in dem die spektrale Empfindlichkeit des Auges größer ist. Die Änderung der Reflexion und die spektrale Verschiebung bedingen also beide gleichsinnig eine Erhöhung der Fluorescenzhelligkeit bei schwacher Befeuchtung. Trotzdem ist auch eine echte Erhöhung des Fluorescenz**vermögens** anzunehmen. Dies kann vorläufig auf folgende Weise begründet werden: 1. wurde durch Aufnahme der Fluorescenzspektrogramme in gewissem Umfang eine objektive Photometrierung durchgeführt; 2. wurde auch an der Grünfluorescenz des Präparates Nr. 10 ein deutlicher Anstieg bei Vergleich des trockenen und des mäßig mit Flüssigkeit beladenen Präparates beobachtet; in diesem Fall scheidet der obige Einwand aus, da dieser Bereich der Emission in der Nähe der Höchstempfindlichkeit des Auges liegt und außerdem durch das Okularfilter nach langen und nach kurzen Wellenlängen hin abgegrenzt ist; die Reflexion kann bei diesem stark gefärbten Präparat keinen erheblichen Einfluß gewinnen.

Die soeben in ihrer Auswirkung auf die Photometrierung besprochene Umwandlung des Spektrums, die bei alkalischem Porphyrin im Gebiet der kleinen Flüssigkeitsgehalte eintritt, ist an sich sehr bemerkenswert. Der Übergang des Komplexspektrums in ein solches von mehr normaler Intensitätsverteilung ist am einfachsten so zu deuten, daß durch Anlagerung von Benzol an das Aluminiumoxyd die Farbstoffkomplexe getrennt werden. Die Bevorzugung der langwelligen Bande scheint bisher nicht weiter begründbar und muß zunächst als bemerkenswerter experimenteller Befund gewürdigt werden. Durch die im Spektrum zum Ausdruck kommende Trennung der Farbstoffkomplexe wird Zunahme des Fluorescenzvermögens infolge Verminderung der Selbstauslöschung ohne weiteres verständlich. Es handelt sich also um eine auf optischem Wege erkennbare und meßbare Wirkung eines Adsorptionsvorganges. Diese Deutung, die schon in der vorigen Arbeit kurz entwickelt wurde und nunmehr stärker gestützt erscheint, bietet Hinweise für die künftige Erweiterung dieser Versuche. Es handelt sich ohne Zweifel um eine Erscheinung von grundsätzlicher Bedeutung, auf die andere Untersucher bei Messungen der Polarisationsverhältnisse bereits früher gestoßen sind. Vielleicht ist ein Teil der Besonderheiten der Befeuchtungswirkung, wie sie bei den anorganischen und den organischen Grundstoffen gefunden werden, auf Unterschiede

im Adsorptionsvermögen zurückzuführen. Denn es genügt jedenfalls nicht die einfache Anwesenheit der Flüssigkeitsmoleküle in der Nähe des Farbstoffes, sondern es ist vermutlich eine besondere Form der Anlagerung notwendig, welche die gegenseitige Beeinträchtigung der Farbstoffmoleküle aufhebt, übrigens nicht in bleibender Weise, wie die Rückkehr in den Ausgangszustand bei Wiederaustrocknung zeigt. Daß organische Flüssigkeiten günstiger wirken als Wasser, steht mit der Tatsache in Beziehung und Übereinstimmung, daß ganz allgemein die Selbstauslöschung in wässerigen Lösungen größer ist. — Zum Schluß sei nochmals darauf hingewiesen, daß an Präparaten mit geringem Porphyringehalt, welche die den Farbstoffkomplexen zugeschriebene Form des alkalischen Spektrums in trockenem Zustand nicht zeigen, bei Befeuchtung sich dieselbe Intensitätsverteilung einstellt wie an den farbstoffreicheren, befeuchteten Adsorbaten. Bei Aluminiumoxyd mit geringem Porphyringehalt verschiebt sich das Spektrum bei Flüssigkeitsanlagerung also ein wenig in der für die Photometrierung mit dem Auge ungünstigen Richtung; dafür gewinnt hier andererseits die Senkung der Reflexion durch die Befeuchtung größeren Einfluß.

Die Anzahl der beobachteten Formen des Porphyrinspektrums ist jetzt also auf sechs gestiegen, die hier nochmals vollständig aufgezählt werden sollen[1]):

1. neutral, 2. schwach sauer (Zwitterionen), 3. alkalisch (Anionen), 4. stark sauer (Kationen), 5. Komplexspektren, 6. Spektren der befeuchteten alkalischen Adsorbate. Form 6 ist Form 3 bzw. 1 erheblich ähnlicher als Form 5. Im Gesamtbereich stimmen 3 und 6 sehr weitgehend überein.

Bei solchen Farbstoffen, die schon an trockenen Adsorbern besonders stark fluoreszieren, kann die Befeuchtung keine große Wirkung ausüben, da eine Grenze durch die Quantenausbeute 1 gegeben ist. In unseren Versuchen kommt Präparat Nr. 8 dieser Grenze am nächsten. Vielleicht gehört hierher auch das Fehlen einer normalen Befeuchtungswirkung an Malein- und Fumarsäure, die schon lufttrocken eine sehr starke Porphyrinfluorescenz liefern.

Bemerkenswert ist die Abnahme des Fluorescenzvermögens bei sehr starker Flüssigkeitszugabe; offenbar wird der Farbstoff durch die Nachbarschaft von reichlich angelagerten Flüssigkeitsmolekülen der Einwirkung des Adsorbers, welche an sich eine Fluorescenzverstärkung ergibt, teilweise entzogen. Eine wirkliche Ablösung erfolgt dabei aber nicht. Auch nimmt das alkalische Porphyrin-

[1]) Vgl. a. a. O., S. 161.

spektrum nicht seine normale Intensitätsverteilung an. Der Untersuchung ist hier eine naturgegebene, in unseren Versuchen erreichte Grenze gesetzt, da nur eine beschränkte Flüssigkeitsmenge zugegeben werden kann, ohne daß ein Überschuß, der für die Wirkung gleichgültig ist, in Erscheinung tritt.

Insgesamt ergibt sich also folgendes Bild: Bei Zugabe von organischen Flüssigkeiten zu Aluminiumoxyd werden Flüssigkeitsmoleküle in besonderer, im einzelnen noch unbekannter Weise angelagert, so daß sie Farbstoffkomplexe für die Dauer der Befeuchtung zu trennen vermögen. Es handelt sich dabei nicht um echte Ablösung des Farbstoffes, sondern es wird nur die gegenseitige Beeinflussung aufgehoben, so daß die den Komplexen zugehörige Spektralform verschwindet und das Fluorescenzvermögen ansteigt, während es in trockenem Zustand durch die Komplexverbindung vermindert ist (Selbstauslöschung). Die Intensitätsverteilung des Emissionsspektrums der Porphyrine an befeuchteten Adsorbern lehrt, daß der Farbstoff in einen etwas abweichenden Zustand überführt ist, den man in Lösungen bisher nicht kennt. Die für die beschriebene Wirkung erforderliche Flüssigkeitsmenge ist nicht groß; bei Anwendung von Benzol an Aluminiumoxyd überschreitet sie 0·2 g/g nicht. Stärkere Flüssigkeitszugabe setzt die Fluorescenzhelligkeit wieder deutlich herab. — Die Wirkung von Wasser ist erheblich abweichend.

Die Unterschiede, welche die Befeuchtungswirkung bei verschiedenen Grundmaterialien und Farbstoffen zeigt, weisen — soweit sie nicht auf Änderungen der Nebenbedingungen beruhen — darauf hin, daß hier Unterschiede in der Adsorbierbarkeit der Flüssigkeit und in der Beeinflußbarkeit der Farbstoffe bestehen. Genauere Vorstellungen hierüber fehlen noch.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 38. 1200.